



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS  
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Ferromagnetismo En Óxidos Metálicos Semiconductores, Inducido Por El Dopaje  
Con Metales De Transición y/o Generación De Vacancias De Oxígeno**

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**Presenta:  
M. en C. Daniel Armando Carballo Córdova**

**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Francisco Espinosa Magaña**

**CHIHUAHUA, CHIH.**

**DICIEMBRE, 2018**



## RESUMEN

La posibilidad de magnetismo inducido por vacancias de oxígeno o vacancias con metales de transición en Perovskitas  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) y  $\text{SrTiO}_3$  (STO) cúbicas y  $\text{LiNbO}_3$  (LNO) hexagonal se investiga mediante cálculos de primeros principios, utilizando el método de proyector de ondas aumentadas, dentro de las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) y aproximaciones de gradiente generalizado con efecto in-situ (GGA + U), para el potencial de correlación e intercambio. Para  $\text{BaTiO}_{3-x}$  y  $\text{SrTiO}_{3-x}$  no estequiométricas, se crearon superceldas con el fin de tener dos concentraciones de vacancias, es decir,  $x = 0.125, 0.083$ . Para  $\text{LiNbO}_3\text{-Mn}$  se creó una supercelda con un átomo de Mn como dopante, con concentración  $x=0.041$  sobre los átomos de Li. Se presentan las distribuciones de carga de espín y los momentos magnéticos asociados con cada ion, incluida la densidad local de estados proyectada en átomos de Bader, así mismo se presenta un análisis completo de cargas de Bader realizado en dichas estructuras. Los resultados muestran que las vacancias de oxígeno podrían inducir magnetismo en BTO con  $x = 0.125$  y  $x = 0.083$  con aproximaciones GGA y GGA + U. Para STO con  $x = 0.125$ , el ferromagnetismo se induce con GGA, mientras que con GGA + U se conserva el estado no magnético. Por otro lado, con  $x = 0.083$ , el ferromagnetismo se induce bajo GGA y GGA + U. Para el caso del  $\text{LiNbO}_3\text{-Mn}$ , se observa ferromagnetismo bajo GGA.

## Abstract

The possibility of oxygen-deficient induced magnetism in cubic  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) and  $\text{SrTiO}_3$  (STO), and  $\text{LiNbO}_3$  (LNO) perovskites is investigated by first-principles calculations, using the projector-augmented-wave method, within the generalized gradient approximation (GGA) and generalized gradient approximation with on-site effect (GGA+U), for the exchange correlation potential. For non-stoichiometric  $\text{BaTiO}_{3-x}$  and  $\text{SrTiO}_{3-x}$ , supercells were created in order to have two vacancy concentrations, i.e.  $x = 0.125, 0.083$ . Spin charge distributions and magnetic moments associated with each ion, including local density of states projected in Bader atoms, were analyzed by performing a full Bader charge analysis. Results show that oxygen vacancies could induce magnetism in  $\text{BaTiO}_{3-x}$  with  $x = 0.125$  and  $x = 0.083$  under GGA and GGA+U approximations. For  $\text{SrTiO}_{3-x}$  with  $x = 0.125$ , ferromagnetism is induced with GGA, whereas with GGA+U the non-magnetic state is retained. On the other hand, with  $x = 0.083$ , ferromagnetism is induced under GGA and GGA+U. For the case of  $\text{LiNbO}_3$ , ferromagnetism is observed under GGA.

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN .....	3
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABLAS .....	10
AGRADECIMIENTOS .....	11
I. INTRODUCCION.....	12
II. ANTECEDENTES .....	15
III. JUSTIFICACION .....	20
IV. CONTRIBUCION.....	20
V. HIPOTESIS .....	20
VI. OBJETIVO GENERAL.....	21
VII. OBJETIVOS PARTICULARES .....	21
VIII. RESPALDO TEORICO.....	22
<i>VIII.1 Teoría de Funcionales de la Densidad .....</i>	<i>22</i>
<i>VIII.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn .....</i>	<i>23</i>
<i>VIII.1.2 Ecuaciones de Khon-Sham.....</i>	<i>24</i>
<i>VIII.2 Modelo de Hubbard .....</i>	<i>26</i>
<i>VIII.2.1 Intercambio directo .....</i>	<i>26</i>
<i>VIII.3 Superintercambio .....</i>	<i>29</i>
<i>VIII.4 Doble intercambio.....</i>	<i>33</i>
<i>VIII.3 Átomos en Moléculas .....</i>	<i>33</i>
<i>VIII.3.1 Átomos de Bader .....</i>	<i>35</i>
<i>VIII.3.2 Enlaces .....</i>	<i>37</i>
<i>VIII.3.3 Puntos críticos.....</i>	<i>38</i>
IX. METODOLOGIA.....	40
X. RESULTADOS Y DISCUSION .....	46
<i>X.1 Titanato de Bario y Titanato de Estroncio Cúbicas con Vacancia de Oxígeno.....</i>	<i>46</i>

<i>X.1 Selección de valores de potencial in-situ U</i> .....	67
<i>X.3 Niobato de Litio Hexagonal Dopado con Metal de Transición</i> .....	71
XI. CONCLUSIONES .....	79
XII. REFERENCIAS .....	81
Apéndices.....	89
<i>A. Desplazamiento de capas</i> .....	89

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Interacción de intercambio de dos electrones (1,2) referenciados a sus núcleos (a,b).....	27
Figura 2 Energía de intercambio debida a la separación atómica (rab) y diámetro del orbital 3d (rd).....	28
Figura 3 Ejemplo de acoplamiento de superintercambio en una estructura MnO.....	29
Figura 4 Interacción de Superintercambio entre los orbitales 2p del Oxígeno y orbitales 3d del Manganese. Spin rojo representa una posición a ocuparse por un electrón (negro).....	30
Figura 5 Superintercambio en estructura MnO en suborbitales a 90°.....	31
Figura 6 Interacción de Superintercambio entre los orbitales 2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> del Oxígeno y orbitales 3d <sub>z</sub> <sup>2</sup> del Manganese. Spin rojo representa una posición a ocuparse por un electrón (negro). .....	32
Figura 7 Densidad electrónica en 2D en el plano [0 0 4] de una supercelda 2x2x2 de BaTiO <sub>3</sub> con dos vacancias de Oxígeno.....	35
Figura 8 Densidad electrónica 3D (topológica) en el plano [0 0 4] de una supercelda 2x2x2 de BaTiO <sub>3</sub> con dos vacancias de Oxígeno.....	36
Figura 9 Mapa de gradiente en el plano [0 0 4] de una supercelda 2x2x2 de SrTiO <sub>3</sub> con dos vacancias de Oxígeno.....	37
Figura 10 Supercelda de Perovskita ABO <sub>3</sub> de 40 átomos no equivalentes.....	42
Figura 11 Supercelda 1x2x2 de LNO de 120 átomos no equivalentes.....	44
Figura 12 Supercelda 2x2x1 de LNO de 120 átomos no equivalentes.....	45
Figura 13 Supercelda 2x2x2 de Perovskita cúbica con la formula ABO <sub>3</sub> . Posiciones O1 y O2 muestran la ubicación de las vacancias.....	47
Figura 14 Densidad de Estados Parcial (PDOS) y Total de BTO y BTO_V <sub>O</sub> de las superceldas 2 × 2 × 2. La PDOS fue obtenida a partir de la LDOS proyectada en los átomos de Bader.....	49
Figura 15 Densidad de Estados Parcial (PDOS) y Total de STO y STO_V <sub>O</sub> de las superceldas 2 × 2 × 2. La PDOS fue obtenida a partir de la LDOS proyectada en los átomos de Bader.....	50

Figura 16 Densidad de Estados Parcial (PDOS) y Total de BTO y BTO_V <sub>O</sub> de las superceldas 2 × 2 × 3. La PDOS fue obtenida a partir de la LDOS proyectada en los átomos de Bader. ....	55
Figura 17 Densidad de Estados Parcial (PDOS) y Total de STO y STO_V <sub>O</sub> de las superceldas 2 × 2 × 3. La PDOS fue obtenida a partir de la LDOS proyectada en los átomos de Bader. ....	56
Figura 18 Densidad de espines para BTO y BTO_V <sub>O</sub> en superceldas 2x2x2. Las gráficas corresponden al plano que contiene la vacancia de oxígeno. ....	59
Figura 19 Densidad de espines para STO y STO_V <sub>O</sub> en superceldas 2x2x2. Las gráficas corresponden al plano que contiene la vacancia de oxígeno. ....	60
Figura 20 Densidad de espines para BTO y BTO_V <sub>O</sub> en superceldas 2x2x3. Las gráficas corresponden al plano que contiene la vacancia de oxígeno. ....	63
Figura 21 Densidad de espines para STO y STO_V <sub>O</sub> en superceldas 2x2x3. Las gráficas corresponden al plano que contiene la vacancia de oxígeno. ....	65
Figura 22 Densidad de carga total para BTO y BTO_V <sub>O</sub> en superceldas 2x2x2 con diferentes valores de U.....	69
Figura 23 Densidad de carga total para STO y STO_V <sub>O</sub> en superceldas 2x2x2 con diferentes valores de U. ....	70
Figura 24 Supercelda 1x2x2 de Perovskita LNO-Mn.....	72
Figura 25 Supercelda 2x2x1 de Perovskita LNO-Mn.....	73
Figura 26 Densidad de Estados Parcial (PDOS) y Total de LNO-Mn de las superceldas 1 × 2 × 2 y 2x2x1. La PDOS fue obtenida a partir de la LDOS proyectada en los átomos de Bader. ....	74
Figura 27 Densidad de carga (izquierda) y densidad de espines para LNO-Mn en superceldas 1x2x2.....	76
Figura 28 Densidad de carga (izquierda) y densidad de espines para LNO-Mn en superceldas 2x2x1.....	77
Figura 29 Estructura ABO <sub>3</sub> cubica con los planos A(BaO/SrO) y B(TiO). Las posiciones de las vacancias de Oxigeno están etiquetadas como O1, O2 y O3. ..	90
Figura 30 Desplazamientos en estructuras optimizadas con vacancia de Oxigeno en [0 4 4] vistas en la dirección XY. a) BTO, b) STO. ....	92

Figura 31 Estructura optimizada con vacancia de Oxigeno [0 4 4] vista en la dirección XZ .....	92
Figura 32 Estructura optimizada con vacancia de Oxigeno [0 4 4] vista en la dirección YZ .....	93
Figura 33 Estructuras optimizadas con vacancia O2 vistas en la dirección XY. a) BTO con los desplazamientos de red, b) STO.....	95
Figura 34 Estructuras optimizadas con vacancia O2 vistas en la dirección XY. a) BTO con los desplazamientos de red, b) STO.....	95
Figura 35 Estructuras optimizadas con vacancia O2 vistas en dirección YZ. a) BTO con los desplazamientos de red, b) STO.....	96
Figura 36 Estructuras optimizadas con vacancia O3 vistas en la dirección XY. a) BTO con los desplazamientos de red, b) STO.....	97
Figura 37 Estructuras optimizadas con vacancia O3 vistas en la dirección XZ. a) BTO con los desplazamientos de red, b) STO.....	98
Figura 38 Estructuras optimizadas con vacancia O20 vistas en la dirección YZ. a) BaTiO <sub>3</sub> con los desplazamientos de red, b) KTaO <sub>3</sub> y c) SrTiO <sub>3</sub> . ....	99
Figura 39 Desplazamiento vectorial relativo en estructuras ABO <sub>3</sub> con vacancia de Oxigeno en [0 4 4]. .....	100
Figura 40 Desplazamiento de los átomos al generar la vacancia O1 en el BaTiO <sub>3</sub> .....	101

**LISTA DE TABLAS**

Tabla 1 Óxidos con propiedades ferromagnéticas debido a altas temperaturas estudiados recientemente. ....	13
Tabla 2 Clasificación de puntos críticos. ....	39
Tabla 3 Constante de red y distancias a la vacancia de Oxígeno para primero y segundos vecino más cercanos ....	47
Tabla 4 Cargas de espín de Bader para los primeros vecinos (Ti) y Momentos Magnéticos totales por celda, para superceldas 2x2x2 y 2x2x3. ....	57
Tabla 5 Momentos magnéticos para estructuras BTO y STO 2x2x2 y 2x2x3 con diferentes valores de potencial U. ....	67
Tabla 6 Momentos magnéticos para estructuras LNO-Mn 1x2x2 y 2x2x1 calculados con GGA. ....	75

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente, Gracias a Dios por su provisión y presencia en cada momento en esta etapa de mi vida, sin Él, nada hubiera sido posible. Gracias a mi amada esposa, Miriam, quien siempre me ha apoyado en todas las maneras posibles, te amo. A mis hijos, Abigail, Aleeza y Fernando, quienes cedieron muchas horas de papá mientras hacía tareas y labores, los amo. A mis padres y hermanos quienes me animaron en todo momento, en especial a Luis Alonso Carballo Córdova, gracias hermano por tu apoyo durante este proceso.

Mi más amplio reconocimiento y gratitud al Dr. Francisco Espinosa Magaña, por todos los conocimientos que me ha transmitido, por su guía y paciencia durante todos los retos que se nos presentaron en el camino. Gracias a los miembros del comité, Dr. Sion Olive, Dra. Martha Ochoa y Dra. Verónica Gallegos, por su retroalimentación en cada revisión de este proyecto. Gracias Ing. Rodrigo Domínguez, por su apoyo técnico con la infraestructura de cómputo. Gracias al CIMAV, por la oportunidad de realizar mis estudios y facilitar el cumplimiento de este proyecto.

## I. INTRODUCCION

Los materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos han sido estudiados ampliamente durante las últimas décadas, especialmente aquellos que presentan ambas propiedades a la vez (multiferróicos [1]); esto, debido a sus aplicaciones en dispositivos ópticos y electrónica, particularmente en espintrónica [2–5]. Recientemente, se ha demostrado tanto teórica como experimentalmente, que los materiales ferroeléctricos  $ABO_3$  ( $A=K, Li$ ;  $B=Ta, Nb$  o  $A=Ba, Sr, Pb$ ;  $B=Ti$ ) se vuelven multiferróicos cuando se llevan a tamaño nanométrico [6–9] .

Se ha encontrado que algunos óxidos que en condiciones normales no presentan magnetismo, cuando se dopan con pequeñas cantidades de metales de transición, muestran signos de ferromagnetismo a altas temperaturas (Óxidos Magnéticos Diluidos), lo que los ha convertido en uno de los materiales más investigados actualmente en el área de nuevos materiales magnéticos. Sin embargo, estos resultados son aún muy controvertidos. La siguiente tabla presenta un resumen de los óxidos estudiados.

Tabla 1 Óxidos con propiedades ferromagnéticas debido a altas temperaturas estudiados recientemente.

Material	$E_g$ (eV)	Dopante	Momento	$T_C$ (K)	Referencia
TiO <sub>2</sub>	3.2	V – 5%	4.2	>400	Hong (2004)
		Co – 7%	0.3	>300	Matsumoto (2001)
		Co – 7%	1.4	>650	Shinde (2003)
		Fe – 2%	2.4	300	Wang (2003)
SnO <sub>2</sub>	3.5	Fe – 5%	1.8	610	Coey (2004)
		Co – 5%	7.5	650	Ogale(2003)
HfO <sub>2</sub>		Co – 2%	9.4	>400	Coey (2005)
		Fe – 1%	2.2	>400	Hong (2006)
CeO <sub>2</sub>		Co – 3%	6.1	725	Tiwari (2006)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.9	Mn – 5% Sn	0.8	>400	Philip (2004)
		Fe – 5%	1.4	>600	He (2005)
		Cr – 2%	1.5	900	Philip (2006)
ZnO	3.4	V – 15%	0.5	>350	Saeki (2001)
		Mn – 2.2%	0.16	>300	Sharma (2003)
		Fe 5%, Cu	0.75	550	Han (2002)
		1%	2.0	280-300	Ueda (2001)
		Co – 10%	0.006	>300	Radovanovic (2003)
		Ni – 0.9%			

En 2004, Venkatesan et al.[10,11] reportaron la existencia de ferromagnetismo a altas temperaturas en películas delgadas de HfO<sub>2</sub> no dopado y atribuyeron este magnetismo a la presencia de defectos en el material.

A raíz de estos experimentos, se acuñó el término “magnetismo d<sup>0</sup>”, para describir el magnetismo débil, anhisterético y de alta temperatura, de un amplio intervalo de materiales que normalmente no se espera que sean magnéticos [4].

Como la estructura electrónica de un material es la responsable de muchas de sus propiedades, en particular las propiedades eléctricas y magnéticas, se determinará dicha estructura electrónica mediante cálculos ab initio, con el método de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), con los códigos Wien2k [12,13] y VASP [14,15]. Wien2k es un código que utiliza el método de potencial completo y ondas planas aumentadas más orbitales locales (FLAPW+lo) [16] y es uno de los esquemas más precisos para el cálculo de la estructura electrónica. Wien2K es un método “all-electron” que incluye efectos relativistas. Por otro lado, el código VASP utiliza el método PAW (Proyector de Ondas Aumentadas, siglas en inglés) [15,17] y un conjunto base de ondas planas, lo que lo hace un código menos demandante de recursos de cómputo. Este es casi tan preciso como Wien2k, pero el proceso de relajación de estructuras es relativamente rápido, además de que ha mostrado ser una excelente alternativa para cálculos de sistemas magnéticos.

## II. ANTECEDENTES

En los últimos años, los cristales Perovskita de tipo  $ABO_3$  han recibido una atención considerable, tanto el punto de vista teórico como experimental, ya que estos materiales tienen importantes aplicaciones en optoelectrónica, guías de onda, duplicación de frecuencia láser y celdas de computadora de alta capacidad, particularmente en componentes para la espintrónica [2–4] . Su importancia proviene también del interés fundamental en comprender las transiciones de fase estructurales y la posibilidad de la aparición de ferromagnetismo a temperatura ambiente en semiconductores puros o aislantes sin elementos de ferromagnetismo. Los resultados experimentales han mostrado que el ferromagnetismo a temperatura ambiente se puede observar en las Perovskitas  $PbTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $KTaO_3$  y  $LiNbO_3$  [6,18–23]. Se reportó que el comportamiento magnético en  $LiNbO_3$  con carencia de átomos de oxígeno puede observarse experimentalmente y confirmarse con un cálculo ab-initio [19]. Se confirmó ferromagnetismo a temperatura ambiente en monocristales  $SrTiO_3$  después del proceso de radiación iónica [20].

Los nanocristales tetragonales  $BaTiO_3$  recocidos entre  $100^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  muestran ferromagnetismo[6]. Este fenómeno se ha relacionado con las vacancias de oxígeno. Ferromagnetismo a baja temperatura se ha observado en  $SrTiO_3$  cúbico en presencia de vacancias de oxígeno[21]. Se ha reportado una ferroelectricidad y ferromagnetismo débil a temperatura ambiente en cerámicas nanocristalinas  $PbTiO_3$ [22].

Las Perovskitas  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  poseen una estructura cúbica altamente simétrica estable y, con la reducción de la temperatura, muestran una variedad de transiciones de fase. En particular,  $\text{SrTiO}_3$  entre estos materiales, recientemente ha atraído un interés nuevo y significativo debido principalmente a sus propiedades dieléctricas, catalíticas, ferroeléctricas, magnéticas inusuales, electrónicas y de transporte. El  $\text{SrTiO}_3$  se utiliza a gran escala, como sustrato durante el crecimiento de películas delgadas compuestas de Perovskita; tales como los superconductores de alta temperatura, y se puede usar para condensadores de barrera de capa. El  $\text{SrTiO}_3$  posee una estructura cúbica a temperatura ambiente, pero se transforma en fase tetragonal a 105 K.

Por otro lado,  $\text{BaTiO}_3$  puro a granel, sin defectos, muestra propiedades ferroeléctricas, pero no magnéticas. El  $\text{BaTiO}_3$  es un material ferroeléctrico bien conocido a temperatura ambiente con una estructura tetragonal y muestra una transición ferroeléctrica a paraeléctrica a  $120^\circ\text{C}$ . En base a sus resultados analíticos, Eliseev et al. [24] predijo que las nanopartículas no dopadas de ferroeléctricos incipientes sin ningún ion magnético pueden volverse ferromagnéticas incluso a temperatura ambiente, debido a las vacancias de oxígeno. Cao et al. [25] han estudiado el magnetismo inducido por vacío en películas delgadas BTO (001) basadas en la teoría de funcionales de la densidad, ellos calcularon el momento magnético inducido por vacancias de oxígeno en BTO y encontraron el valor  $1.12\ \mu\text{B}$  y  $1.93\ \mu\text{B}$  para GGA y GGA + U, respectivamente, sin embargo, no usaron el método de Bader. Por otro lado, Ishii et al. [26] informan valores experimentales del momento magnético inducido por vacancias de oxígeno en nanopartículas con un diámetro de 15 nm, preparadas por molienda. El valor de la magnetización de saturación

fue  $M_s = 1.2 \times 10^{-2}$  emu/g. Chen et al. [6] estudiaron nanopulvos de BTO tetragonal comercial y sus mediciones de aniquilación de positrones revelan una gran cantidad de defectos de vacancias en la región de frontera de grano. Encontraron una magnetización de saturación  $M_s = 10^{-4}$  emu/g. Fang et al. [27] generaron películas delgadas BTO deficientes de oxígeno y reportaron una magnetización de saturación  $M_s = 4.8 \times 10^{-5}$  emu. Mangalam et al. [28] informan defectos puntuales en la superficie mediante espectroscopía de aniquilación de positrones en nanopartículas de BTO tetragonal y encontraron una magnetización de saturación de  $M_s \sim 2.98 \times 10^{-3}$  emu/g en partículas de 60 nm. Finalmente, Qin et al. [29] encontraron ferromagnetismo en BTO tetragonal inducido por defectos, con  $M_s \sim 6.7 \times 10^{-4}$  emu/g.

Se han llevado a cabo varios trabajos teóricos y experimentales sobre el Titanato de Estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) y Titanato de Bario ( $\text{BaTiO}_3$ ). De acuerdo con los numerosos estudios de primeros principios, el origen del magnetismo y las propiedades relacionadas en materiales no magnéticos pueden ser originados por cationes y/o vacancias de aniones. Los cálculos han señalado que una de las condiciones para obtener el momento magnético en las estructuras  $\text{ABO}_3$  está relacionada con las vacancias de aniones o cationes. Shein y Ivanovskii [30] realizaron cálculos Ondas Planas Aumentada y Linealizadas de Potencial Completo (FP-LAPW) con el método GGA en  $\text{SrTiO}_3$  y reportaron un momento magnético cuando se genera catión o anión de oxígeno. Se realizó un estudio simulado en  $\text{SrTiO}_3$  con una y dos vacancias de oxígeno y se reportó que las vacancias promueven una disminución de la constante de la red y módulo de compresibilidad [31]. Se informó que el ferromagnetismo a temperatura ambiente en

cristales individuales de  $\text{BaTiO}_3$  dopados con Fe se puede obtener mediante cálculos ab-initio y se presentó un análisis del ordenamiento del dopaje [32]. Se publicó también que en Titanato de Estroncio irradiado con UV presenta ferromagnetismo débil, se realizó un cálculo GGA en la estructura cúbica con una vacancia de oxígeno para apoyar estos datos experimentales [33]. En [34] Cao et al. analizaron los cálculos GGA en  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  con una amplia variedad de vacancias, y se informó la posibilidad de magnetismo inducido para los casos de vacancias Li, Nb o Ta, también se informó que las vacancias de oxígeno podrían inducir ferromagnetismo, pero solo en el caso de  $\text{LiNbO}_3$ , no en  $\text{LiTaO}_3$ . Eglitis [35] publicó una revisión de los cálculos en relajación, energías y propiedades de enlace en superficies de Perovskitas  $\text{ABO}_3$  (001), (011) y (111) usando principalmente una descripción híbrida del intercambio y correlación; más recientemente, Sokolov et al. [36] desarrollaron cálculos de primeros principios sobre el centro-F de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  en la superficie  $\text{BaO}$  (001), usando un funcional de correlación-intercambio B3PW.

La adición del potencial de Hubbard U (GGA + U) también se ha incluido en los cálculos de los primeros principios para obtener resultados más cercanos al experimental. El momento magnético usando el método GGA + U en  $\text{BaTiO}_3$  se reportó en [37] por Fang et al., donde presentan dos casos, vacancias de aniones o cationes, y el mecanismo que impulsa el ferromagnetismo en cada caso es diferente; cuando hay una vacancia de oxígeno, se induce un ferromagnetismo semimetal a través de, por ejemplo, el estado del átomo de Ti más cercano; pero cuando hay una vacancia de Ti, el momento magnético observado se relaciona con los estados de polarización 2p de giro del Oxígeno más

cercano a la vacancia. En [38] Zhang et al. informaron los resultados obtenidos cuando la estructura de  $\text{SrTiO}_3$  se simula con tres métodos, GGA, Aproximación de Densidad Local (LDA) y LDA + U; adicionalmente, en los resultados experimentales, informaron ferromagnetismo debido a las vacancias de cationes solamente. Sin embargo, cuando se usaron los métodos LDA y LDA + U, el momento magnético estuvo presente cuando se simuló la estructura con una vacancia de catión Ti. En [25], se informó un momento magnético de  $1.93\mu\text{B}$  cuando se generaba vacancia de oxígeno en la superficie terminada en BaO en una estructura cúbica  $\text{BaTiO}_3$  y la ausencia de ferromagnetismo cuando la vacancia de oxígeno se ubicaba en una superficie de TiO, el método utilizado en este caso fue GGA + U.

Más recientemente, los conceptos de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas de Bader [39–41] se han aplicado para realizar análisis de carga en Perovskitas con el fin de comprender las diferentes propiedades de estas estructuras. Se realizó un análisis de carga Bader de  $\text{SrTiO}_3$  hidrogenado, calculado con métodos LDA+U y PBE [42]. Se estudiaron los efectos de la presión mecánica sobre el  $\text{SrTiO}_3$  deficiente de oxígeno usando simulaciones GGA+U; donde se reportaron datos de densidad de carga de espín [43]. Sin embargo, no se presentaron valores reales de carga de Bader. El propósito de este trabajo es realizar un análisis exhaustivo de la carga de Bader sobre las Perovskitas  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  que han demostrado ferromagnetismo debido a las vacancias de oxígeno. Según nuestra búsqueda de información publicada, este estudio podría contribuir con nueva información sobre la comprensión teórica del ferromagnetismo a temperatura ambiente en las Perovskitas  $\text{ABO}_3$ .

### **III.JUSTIFICACION**

Los semiconductores magnéticos diluidos, obtenidos mediante la incorporación de impurezas magnéticas en los semiconductores, o mediante vacancias de oxígeno, han despertado un gran interés en muchos grupos de investigación en los últimos años, debido a sus potenciales aplicaciones en el desarrollo de dispositivos para la espintrónica. Sin embargo, el desarrollo de materiales, que operen en condiciones ambientales de trabajo, requiere de un entendimiento completo de la coexistencia de las propiedades semiconductoras y magnéticas. Un estudio basado en primeros principios puede aportar información importante en el desarrollo de estos materiales.

### **IV.CONTRIBUCION**

Estudiar las propiedades magnéticas en Perovskitas  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$  con vacancias de oxígeno.

### **V. HIPOTESIS**

El magnetismo de los materiales ferromagnéticos es una consecuencia de su estructura electrónica, la cual puede estudiarse y sistematizarse a través de cálculos de primeros principios basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

## VI. OBJETIVO GENERAL

Contribuir al entendimiento del ferromagnetismo en óxidos semiconductores, a través del estudio, mediante cálculos ab initio, de la estructura electrónica de óxidos metálicos del tipo  $ABO_3$  ( $A=K,Li$ ;  $B=Ta,Nb$  o  $A=Ba,Sr,Pb$ ;  $B=Ti$ ), dopados con metales de transición y/o vacancias de oxígeno (ferromagnetismo  $d^0$ ).

## VII. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Generar superceldas de las estructuras propuestas, dopadas con metales de transición y/o vacancias de oxígeno, para llevar a cabo una optimización de geometría.
2. Determinar la estabilidad de las estructuras optimizadas.
3. Determinar la posible existencia de ferromagnetismo en las estructuras optimizadas.
4. Estudiar la posibilidad de que algunas estructuras tengan carácter de medio metal.
5. Comparar los resultados obtenidos con resultados experimentales reportados en la literatura.
6. Hacer un modelo para explicar la existencia de ferromagnetismo, en base a los resultados del punto 3.

## VIII. RESPALDO TEORICO

### *VIII.1 Teoría de Funcionales de la Densidad*

La teoría de los funcionales de la densidad se basa en determinar la densidad de electrones o densidad de carga, en lugar de la función de onda, e incluye los términos de correlación e intercambio, aunque de una manera aproximada. Fundamentada en el teorema de Hohenber-Kohn y desarrollada a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham, la Teoría de Funcionales de Densidad demuestra que la energía total de un gas de electrones, aún en presencia de un potencial externo, es una funcional única y exacta de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ .

El valor mínimo de la funcional de energía total es la energía del estado base del sistema y la densidad que produce este valor mínimo es la densidad del estado base. Pero en lugar de considerar la función de onda de un solo electrón, se considera la densidad electrónica total del sistema, el cual se calcula como la suma de las densidades de cada uno de los electrones y se obtiene de una manera autoconsistente a partir de la función de onda de una sola partícula; es decir, Hohenberg y Kohn aplicaron el principio variacional de la energía considerando a la energía total como una funcional de la densidad electrónica.

A pesar de que Hohenberg y Kohn demostraron la existencia de una única funcional que determina la energía total exacta y la densidad para el estado base del

sistema, no describen explícitamente la forma de esta funcional. Los resultados de Hohenberg y Kohn pueden resumirse en dos teoremas.

### ***VIII.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn***

Primer Teorema: Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base  $\rho(\mathbf{r})$  de un sistema de muchos electrones y el potencial externo. En consecuencia, el valor esperado en el estado base de cualquier observable es una funcional única de la densidad electrónica del estado base:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho]$$

Segundo Teorema: Si la observable es el Hamiltoniano (Born-Oppenheimer), la funcional de la energía total del estado base es de la forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}$$

$E_{V_{ext}}[\rho]$  alcanza su valor mínimo para la densidad del estado base que corresponde a  $V_{ext}$  de la siguiente manera:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dV$$

### *VIII.1.2 Ecuaciones de Kohn-Sham*

El trabajo desarrollado por Kohn y Sham representa un procedimiento práctico para obtener la densidad del estado base. La funcional exacta de la energía electrónica es:

$$E_e = T + V$$

y las energías (no exactas) de Hartree y Hartree-Fock son:

$$E_H = T_0 + V_H$$

$$E_{HF} = T_0 + V$$

Donde  $T$  y  $V$  son las expresiones exactas de energías cinética y potencial (e-e),  $T_0$  es la funcional de energía cinética de un gas de electrones libres y  $V_H$  se refiere a la contribución de Hartree.

Los términos de energía cinética y energía potencial exactas son:

$$T = T_0 + V_C$$

$$V = V_H + V_X$$

donde VC y VX representan los términos de correlación e intercambio respectivamente. Entonces la funcional de Hohenberg-Kohn se puede escribir como:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

la cual se puede interpretar como la funcional de energía de un gas de electrones sin interacciones, pero sujeto a dos potenciales externos; uno debido a la presencia de los núcleos ( $V_{ext}$ ) y otro debido a efectos de correlación e intercambio ( $V_{XC}$ ).

Entonces, el Hamiltoniano resultante del sistema de electrones (Hamiltoniano de Kohn-Sham) será:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \end{aligned}$$

donde el potencial de correlación-intercambio está dado por la derivada funcional de la siguiente manera:

$$\widehat{V}_{XC} = \frac{\delta V_{XC}[\rho]}{\delta \rho}$$

El valor exacto de la densidad electrónica del estado base del sistema será:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})$$

donde las funciones de onda de una sola partícula  $\phi_i(\mathbf{r})$  son las N funciones de menor energía del conjunto de ecuaciones de Kohn-Sham como se describe a continuación:

$$\widehat{H}_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

## ***VIII.2 Modelo de Hubbard***

### ***VIII.2.1 Intercambio directo***

El intercambio entre dos electrones (fermiones) con posiciones  $\vec{r}_1, \vec{r}_2$  y espines  $s_1, s_2$  conlleva un cambio de signo de la función de onda  $\psi$  que define matemáticamente al sistema:

$$\psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = -\psi(\vec{r}_2, s_2; \vec{r}_1, s_1)$$

$$I_{ex} = \int \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) \left[ \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right] d\tau$$

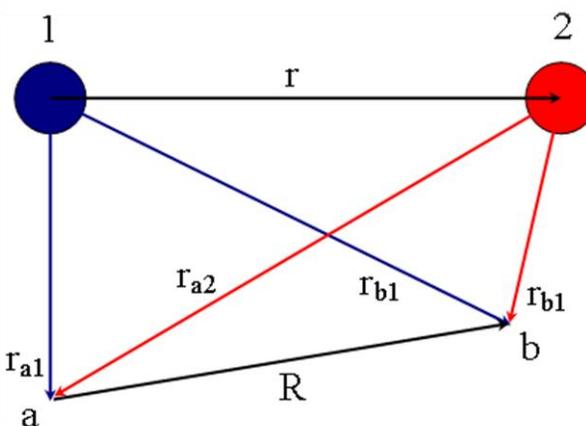


Figura 1 Interacción de intercambio de dos electrones (1,2) referenciados a sus núcleos (a,b).

Para el caso del intercambio entre dos electrones, ninguna propiedad física observable cambia, ya que las propiedades físicas dependen del cuadrado de la función de onda.

Si las funciones de onda de dos átomos se traslapan, existirá una correlación entre los espines de los electrones de ambos átomos. Normalmente, el sistema tiene menor energía si sus espines son antiparalelos. Sin embargo, en los materiales ferromagnéticos la orientación paralela tiene menor energía. La magnitud de la interacción de intercambio depende del grado de traslape de las funciones de onda de los electrones.

El modelo de Heisenberg [44] para la interacción de intercambio entre dos átomos  $i, j$  con espín  $\vec{S}_i, \vec{S}_j$  se puede describir de la siguiente manera:

$$U_{ij} = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

donde,  $J$  es la integral de intercambio. Para los átomos de Fe, Co y Ni, dicha integral es de valor positivo y la relación entre espacio atómico ( $r_{ab}$ ) y diámetro del orbital 3d ( $r_d$ ) está entre el rango de 1.4 y 2.7 (Fig 2).

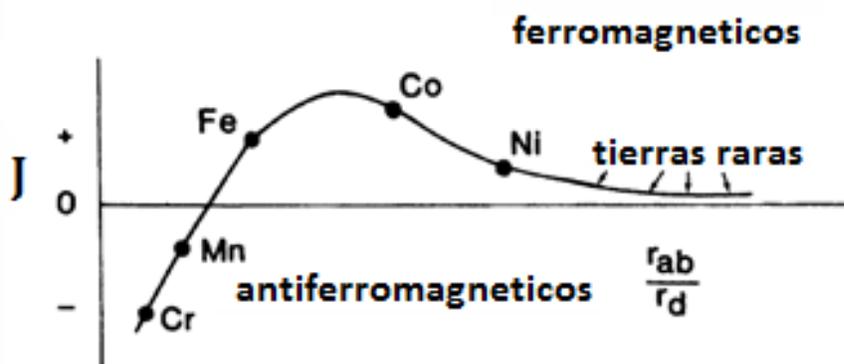


Figura 2 Energía de intercambio debida a la separación atómica ( $r_{ab}$ ) y diámetro del orbital 3d ( $r_d$ ).

Cuando el salto de electrones tiene un rol primario en el mecanismo de intercambio, hablamos de un intercambio cinético. En contraste con el intercambio de

Coulomb, estas interacciones usualmente resultan ser antiferromagnéticas. Es decir, prefieren un arreglo de spines antiparalelos. El principio físico de intercambio cinético puede ser entendido como un sistema sencillo de dos componentes.

### VIII.3 Superintercambio

El superintercambio se lleva a cabo cuando dos átomos (típicamente cationes) interactúan a través de un tercero que funciona como puente diamagnético (típicamente anión). Los electrones de tipo  $d$  o  $f$  de los cationes polarizan sus espines al interactuar a través del orbital  $p$  del anión puente, resultando en un acoplamiento ferromagnético ó antiferromagnético, dependiendo de la forma en que dichos orbitales se traslapan [45].

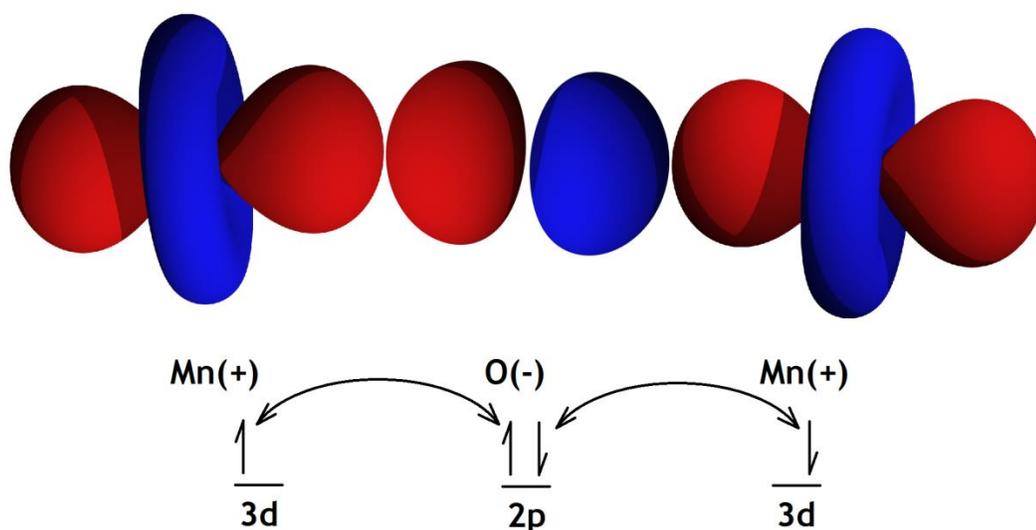


Figura 3 Ejemplo de acoplamiento de superintercambio en una estructura MnO.

En casos sencillos, cuando ambos cationes son del mismo elemento y con el mismo estado de oxidación (p.ej.  $\text{Mn}^{+3}$ ), la polarización del superintercambio puede ser predicha por el ángulo del catión-anión-catión. Si dicho ángulo es de 180 grados se favorecerá un acoplamiento antiferromagnético, si el ángulo es de 90 grados se favorecerá un acoplamiento ferromagnético.

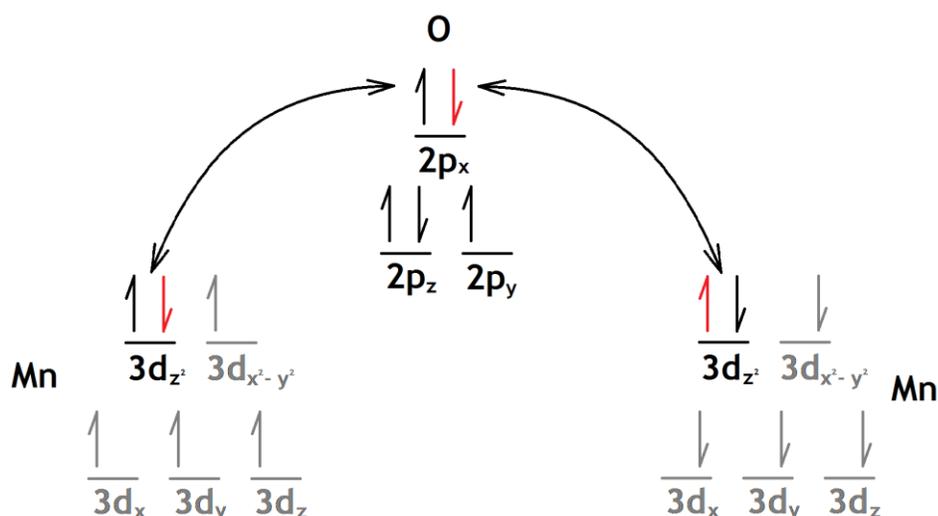


Figura 4 Interacción de Superintercambio entre los orbitales 2p del Oxígeno y orbitales 3d del Manganeso. Spin rojo representa una posición a ocuparse por un electrón (negro).

En la interacción mostrada en la Fig. 3 se supone un intercambio entre aniones y catión a  $180^\circ$ , el cual favorecería una polarización antiferromagnética. Sin embargo, cuando se considera una interacción a  $90^\circ$  la situación de intercambio electrónico cambia, favoreciendo una polarización ferromagnética de menor energía en el sistema.

Por simetría, si el intercambio ocurre de forma ortogonal (Fig. 5), solo habrá salto de electrones entre el orbital  $d$  de un catión y un sub-orbital  $p$  del anión, con el cual se estén traslapando las funciones de onda. El salto de electrones entre suborbitales no se ve favorecido tampoco, por lo que este modelo restringe ciertas libertades de movimiento de los electrones que interactúan.

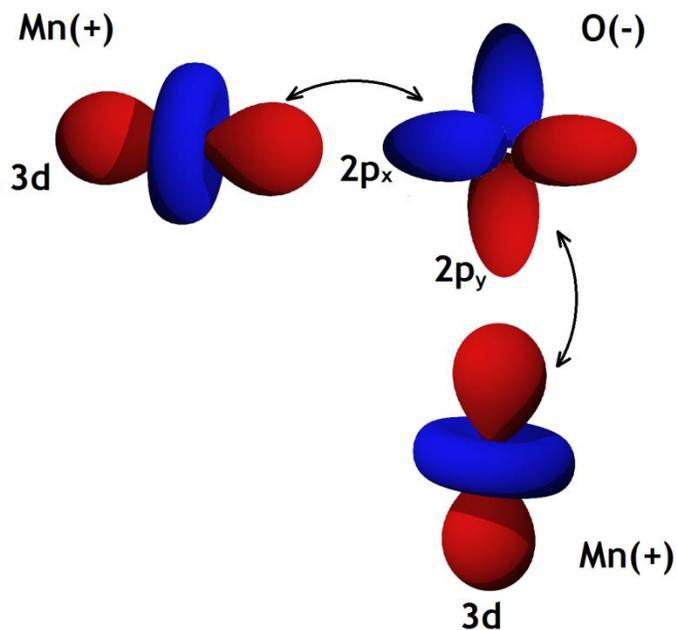


Figura 5 Superintercambio en estructura MnO en suborbitales a 90°.

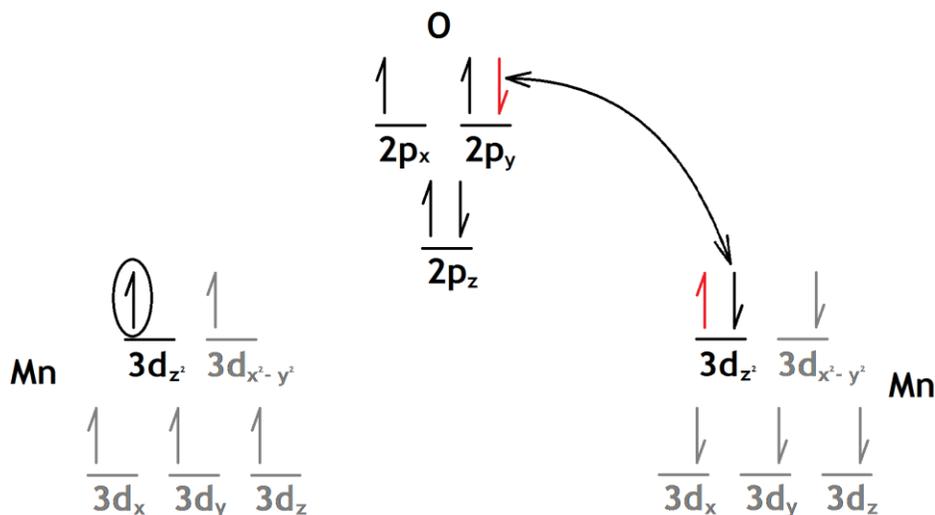


Figura 6 Interacción de Superintercambio entre los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  del Oxígeno y orbitales  $3d_z^2$  del Manganeso. Spin rojo representa una posición a ocuparse por un electrón (negro).

El acoplamiento a  $90^\circ$  origina que la interacción entre catión y anión sea una combinación de intercambio de Coulomb (lado izquierdo de Fig. 6) en un lado e intercambio directo en el otro (lado derecho de Fig. 6), produciendo una diferencia de balance entre spines de los cationes, resultando en ferromagnetismo.

Este acoplamiento ferromagnético generalmente es más débil que el superintercambio a  $180^\circ$ ; por lo que, si el enlace catión – anión - catión cambia su ángulo a un valor mayor de  $90^\circ$ , el salto entre los dos sub-orbitales se vuelve posible y se produce entonces una competencia entre el acoplamiento ferromagnético y el antiferromagnético.

#### ***VIII.4 Doble intercambio***

El doble intercambio toma su nombre del hecho de que es el resultado de combinar el intercambio de Coulomb con un intercambio cinético. En sentido estricto, el superintercambio a  $90^\circ$  anteriormente descrito y el doble intercambio son iguales. El doble intercambio generalmente está ligado a compuestos de valencia mixta. Por ejemplo, en compuestos donde existen vacancias o donde uno de los cationes es sustituido por un dopante.

En materiales fuertemente correlacionados, como los metales óxidos ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , etc.), el estado de mínima energía mantiene el mismo número de electrones en cada sitio y el salto de electrones se restringe significativamente debido a la repulsión de cargas. Sin embargo, en un sistema con valencias desiguales en cada catión, los electrones pueden brincar de orbital sin afectar el valor de la fuerza de repulsión de cargas de forma significativa. Se puede esperar que dichos compuestos sean de características metálicas.

#### ***VIII.3 Átomos en Moléculas***

A través de su teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) [39,40], Richard Bader propone que los átomos y enlaces dentro de una molécula son expresiones naturales de la función de distribución de densidad observable en el sistema. Los átomos, los enlaces y la estructura química del sistema se definen en función de la topología de la densidad electrónica. En un material, los núcleos actúan como puntos de atracción

inmersos en una nube de cargas negativas, concretamente densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Los campos obtenidos siguiendo las trayectorias definidas por los vectores de gradiente de la densidad electrónica se calculan a partir de cualquier punto en  $\rho(\mathbf{r})$  cuya trayectoria es un paso infinitesimal hacia un máximo. Los núcleos atraen vectores de gradiente y se forman cuencas que alcanzan puntos de flujo cero con densidad mínima. Bader definió al átomo como un sistema abierto, uno que está limitado por una superficie  $S(\mathbf{r}_s)$  de flujo cero locales en el campo de vector de gradiente de la densidad de electrones  $\rho(\mathbf{r})$ .

La carga dentro de los átomos de Bader se puede calcular y analizar para comprender las propiedades magnéticas de nuestras estructuras tipo Perovskita. Realizamos un análisis de carga de Bader completo. Utilizando un enfoque cercano a la rejilla (near-grid) [46,47], las estructuras bajo análisis se descompusieron y se obtuvieron cargas parciales. Con base en las cargas atómicas resultantes, calculamos los estados de oxidación de Bader de los átomos dentro de las estructuras. Además, realizamos un cálculo de Densidad Local de Estados (LDOS). Henkelman et al [48] desarrollaron un código de software que se puede integrar en VASP para obtener LDOS proyectada en átomos de Bader. Como se describe en su artículo, el LDOS dentro de la región de Bader es el DOS total multiplicado por el peso de proyección  $\omega_{j,i}$  para cada estado,

$$DOS_j(\epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon_i - \epsilon) \omega_{j,i}$$

donde  $\epsilon_i$  es la energía del estado propio  $i$ .

### VIII.3.1 Átomos de Bader

En un material, los núcleos actúan como puntos de atracción inmersos en una nube de cargas negativas, llamada densidad electrónica  $\rho(r)$ . La densidad electrónica describe la manera en que los electrones se distribuyen a través del espacio real. Además, la densidad electrónica es también una propiedad medible que determina apariencia y forma del material.

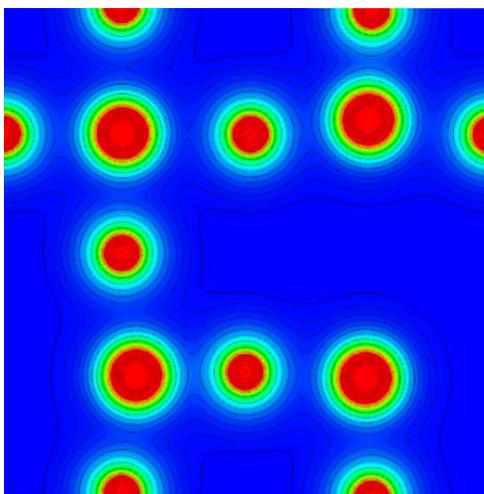


Figura 7 Densidad electrónica en 2D en el plano [0 0 4] de una supercelda 2x2x2 de BaTiO<sub>3</sub> con dos vacancias de Oxígeno.

En la densidad electrónica se observan máximos en la posición de cada núcleo (Fig. 7) y decae rápidamente fuera de dicha posición. Topológicamente, la posición de los núcleos también representa una propiedad dominante en la superficie (Fig. 8)

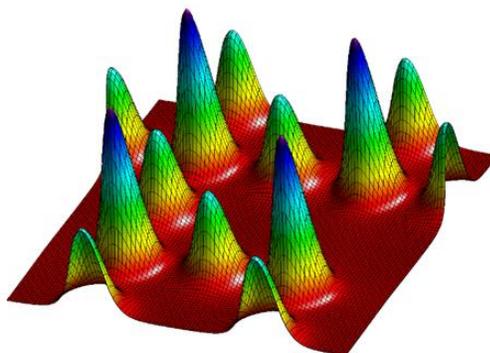


Figura 8 Densidad electrónica 3D (topológica) en el plano [0 0 4] de una supercelda 2x2x2 de BaTiO<sub>3</sub> con dos vacancias de Oxígeno.

Para entender las propiedades de un material, observar solamente la densidad electrónica no es suficiente. Se debe considerar también los campos que se obtienen al seguir las trayectorias definidas por los vectores gradiente de la densidad electrónica. Dichos vectores se calculan a partir de cualquier punto en  $\rho(r)$  cuya trayectoria es un paso infinitesimal hacia un máximo. Repitiendo este proceso continuamente se trazan las trayectorias  $\nabla\rho(r)$  obteniendo un mapa de gradiente (Fig. 9).

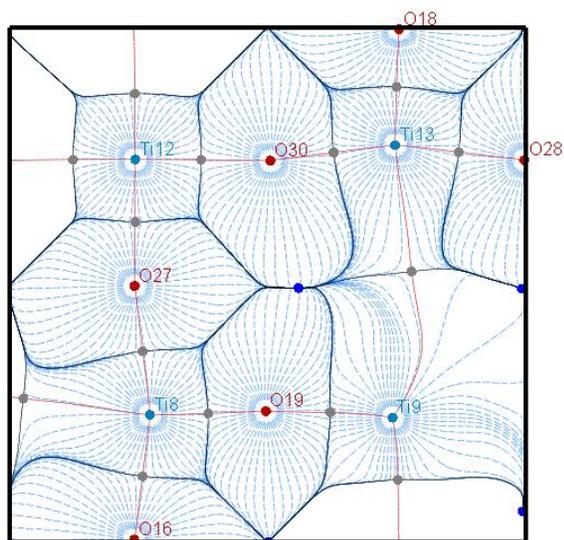


Figura 9 Mapa de gradiente en el plano  $[0\ 0\ 4]$  de una supercelda  $2 \times 2 \times 2$  de  $\text{SrTiO}_3$  con dos vacancias de Oxígeno.

Debido a que los núcleos atraen los vectores de gradiente, se forman cuencas que separan cada uno de los espacios dentro de la estructura. En la Fig.9 se observan dichas cuencas como las líneas sólidas que envuelven un grupo de líneas gradientes alrededor de un núcleo. Basado en esto, al conjunto de núcleo y las cuencas que lo rodean conteniendo cierta densidad electrónica se le define como átomo de Bader [49].

### ***VIII.3.2 Enlaces***

En la Fig. 9 también se observan puntos críticos de enlace (puntos grises) los cuales se describen como puntos donde existe un punto bajo de  $\rho(r)$  entre dos núcleos

(Fig. 7) y que a su vez  $\nabla\rho(r) = 0$ , es por esto que los puntos críticos de enlace normalmente se encuentran en las cuencas situadas entre dos núcleos.

### VIII.3.3 Puntos críticos

Como se ha descrito previamente, para analizar la topología de la densidad electrónica  $\rho(r)$  se cuantifica a través de su gradiente  $\nabla\rho(r)$ , el cual representa la primera derivada de  $\rho(r)$ . En ciertos puntos, el gradiente desaparece siendo

$$\nabla\rho(r) = 0$$

Y al aplicar la segunda derivada  $\nabla^2\rho(r)$  y el hessiano, se pueden determinar las características de dichos puntos (críticos).

$$\begin{array}{ccc} \partial^2\rho/\partial x^2 & \partial^2\rho/\partial x\partial y & \partial^2\rho/\partial x\partial z \\ \partial^2\rho/\partial y & \partial x\partial^2\rho/\partial y^2 & \partial^2\rho/\partial y\partial z \\ \partial^2\rho/\partial z & \partial x\partial^2\rho/\partial z\partial y & \partial^2\rho/\partial z^2 \end{array}$$

Al diagonalizar esta matriz, los términos fuera de la diagonal se vuelven cero y se obtienen los tres ejes de curvatura principales. Si el punto crítico se ubica en un elemento

de simetría, los ejes corresponderán a ejes de simetría. La suma de los términos en la diagonal son el laplaciano de  $\rho$  descrito como

$$\nabla^2(\rho) = \partial^2\rho/\partial x^2 + \partial^2\rho/\partial y^2 + \partial^2\rho/\partial z^2$$

En un punto crítico los eigenvalores del hessiano son generalmente reales diferentes de cero. El rango del punto crítico se define como el número de eigenvalores distintos de cero, y su signo es la suma de los signos de los eigenvalores. Usando estas dos características (rango, signo) se pueden definir los distintos tipos de puntos críticos. En puntos críticos que son estables topológicamente, el rango es siempre 3. De esta manera se tienen 4 posibles clasificaciones, la siguiente tabla enlista dichas clasificaciones.

Tabla 2 Clasificación de puntos críticos.

<b>(rango, signo)</b>	<b>Descripción</b>
<b>( 3 , -3 )</b>	Máximo local, Núcleo
<b>( 3 , -1 )</b>	Punto crítico de enlace
<b>( 3 , +1 )</b>	Punto crítico de aro
<b>( 3 , +3 )</b>	Punto crítico de caja

En la Fig. 9 se pueden observar máximos locales (etiquetados según el tipo de átomo), puntos críticos de enlace (grises), puntos críticos de aro (azules)

## IX. METODOLOGIA

Para llevar a cabo el estudio propuesto, se utilizó la Teoría de Funcionales de la Densidad para llevar a cabo cálculos de primeros principios de las estructuras propuestas, mediante los códigos Wien2k y VASP. Los cálculos se realizaron en el cluster de cómputo del CIMAV, el cual tiene las siguientes características:

Cluster: Prometeo

Sistema Operativo: CENTOS 6.4

Procesadores: 16 X 5650 (2.67 GHz), 24E5-2670(2.60 GHz)

Núcleos de procesamiento: 288

Memoria: 1152 GB (4GB x núcleo)

Nodo de almacenamiento: 12 TB

Red de Datos: Gigabit Ethernet, InfiniBand DDR (20 Gbps)

Los cálculos de la Teoría de Funcionales de la Densidad se realizaron utilizando el paquete de simulación Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP)[14,15], la estructura electrónica se calculó utilizando el método de Proyector de Ondas Aumentadas [PAW] [14,17,50] y la correlación de intercambio de energía es obtenido con una

Aproximaciones de Gradiente Generalizada (GGA) con enfoque de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [51]; El potencial de Coulomb (GGA + U) [44,52] también se agregó como parte de nuestros casos de estudio. Con el fin de determinar el valor más apropiado para el parámetro del Hubbard-U en los átomos de Titanio, se realizaron múltiples cálculos, empezando con un valor bajo, que se fue incrementando paulatinamente hasta alcanzar un valor de momento magnético que fuese asintótico. Dicho momento magnético se alcanzó en  $U=5.8\text{eV}$  para ambas estructuras bajo estudio con el método GGA+U, BTO y STO. En el siguiente capítulo se abordarán los resultados obtenidos con los diferentes valores de U analizados.

Para BTO y STO, las estructuras cristalinas son cúbicas, el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  con metal alcalino (Ba o Sr) ubicado en  $[0\ 0\ 0]$ , el átomo de Ti en el centro de la célula  $[0.5\ 0.5\ 0.5]$  y los tres átomos de oxígeno están ubicados en la estructura caras  $[0.5\ 0.5\ 0]$ ,  $[0\ 0.5\ 0.5]$  y  $[0.5\ 0\ 0.5]$ . el parámetro de red para BTO es  $4.0073\ \text{\AA}$  [53] y para STO es  $3.905\ \text{\AA}$  [54]. Con el fin de generar las vacancias de oxígeno con dos concentraciones, es decir,  $x=0.125$  y  $x=0.083$  en nuestras estructuras  $ABO_{3-x}$ , se comenzó con una celda unitaria, de la cual se generaron dos superceldas de dimensiones  $2 \times 2 \times 2$  y  $2 \times 2 \times 3$ , teniendo un total de 40 y 60 átomos no equivalentes respectivamente. Después, un átomo de Oxígeno fue removido de cada estructura para generar la vacancia deseada. De esta manera generamos la fórmula química del  $BaTiO_{3-x}$  y del  $SrTiO_{3-x}$ , con  $x=0.125$  y  $x=0.083$  para las superceldas  $2 \times 2 \times 2$  y  $2 \times 2 \times 3$  respectivamente.

La Figura 10 muestra una supercelda de 40 átomos. Una vez que la vacancia se generó, las estructuras fueron relajadas hasta obtener un punto de equilibrio con fuerzas de Hellmann-Feynman menores a  $0.001\text{eV}/\text{Å}$ . Los puntos k se definieron usando malla  $11 \times 11 \times 11$  con el esquema Monkhorst Pack, dando como resultado 126 puntos-k en la zona irreducible de Brillouin (IBZ). Para el caso de las celdas  $2 \times 2 \times 3$  se usó una malla de puntos-k  $6 \times 6 \times 6$ , que resultó en 27 puntos-k en la IBZ. Los criterios de convergencia se establecieron en  $10^{-8}$  eV.

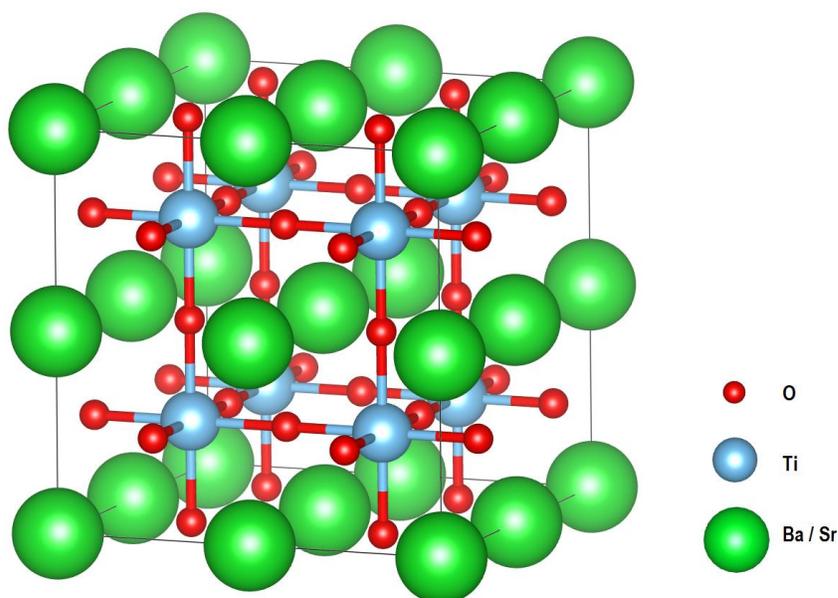


Figura 10 Supercelda de Perovskita  $\text{ABO}_3$  de 40 átomos no equivalentes.

En el caso de LNO, la estructura es trigonal, del grupo espacial  $R3c:H$  con Nb ubicado en  $[0\ 0\ 0]$ , el átomo de Li se encuentra en  $[0\ 0\ 0.225]$  y el átomo de Oxígeno está ubicado en  $[0.05\ 0.36\ 0.05]$ . Los parámetros de red son  $a = b = 5.148\ \text{Å}$ ,  $c = 13.86\ \text{Å}$  y  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  [55]. A partir de la celda unitaria se generaron dos superceldas de dimensiones  $1 \times 2 \times 2$  y  $2 \times 2 \times 1$ , teniendo ambas la misma cantidad de átomos no

equivalentes, esto es, 120 átomos (Figura 11 y Figura 12). En estas estructuras se sustituyó un átomo de Oxígeno por un átomo dopante de Manganeso en las posiciones [0 0.5 0.38] para la estructura 1x2x2 y en [0.5 0.5 0.77] para la estructura 2x2x1. Las estructuras fueron relajadas hasta obtener un punto de equilibrio con fuerzas de Hellmann-Feynman menores a  $0.001\text{eV}/\text{Å}$ . Los puntos k se definieron usando una malla 4x4x2 con el esquema Monkhorst Pack para ambas estructuras, dando como resultado 20 puntos-k en la zona irreducible de Brillouin (IBZ). Los criterios de convergencia se establecieron en  $10^{-8}$  eV.

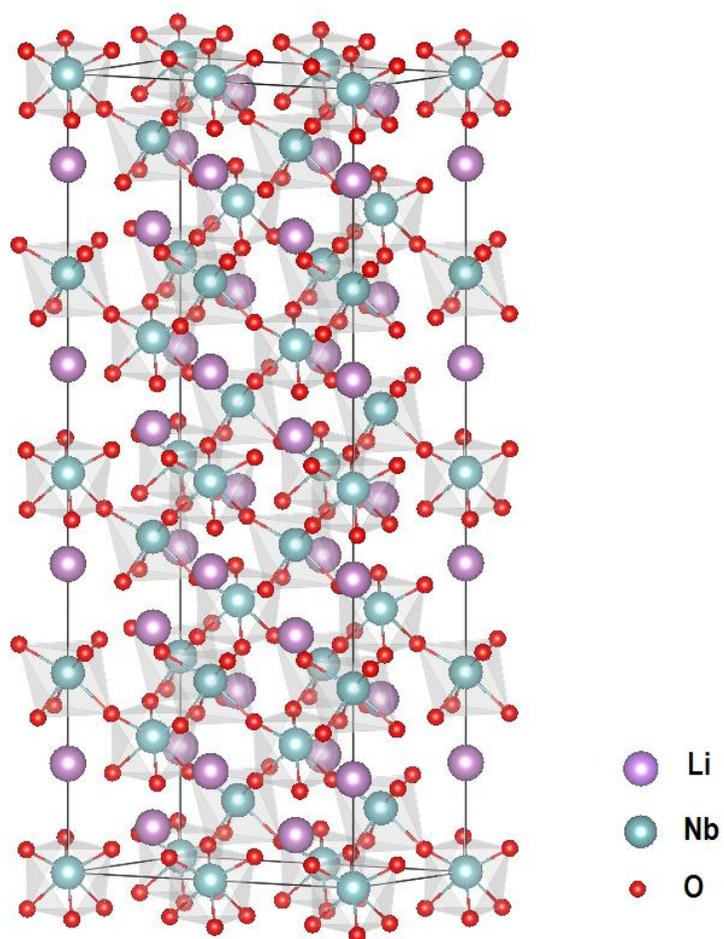


Figura 11 Supercelda 1x2x2 de LNO de 120 átomos no equivalentes.

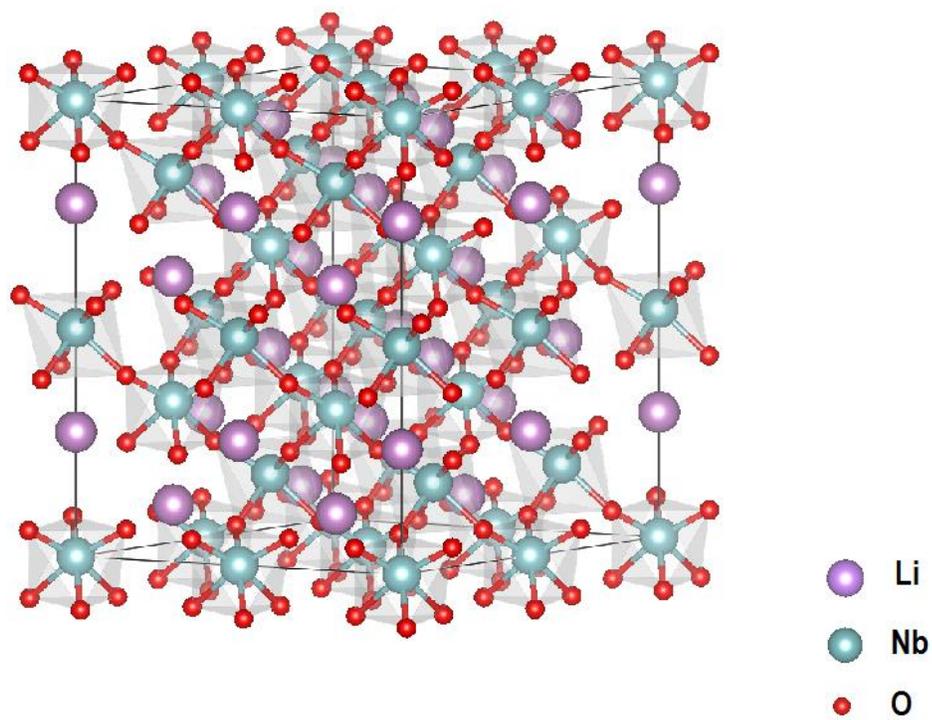


Figura 12 Supercelda 2x2x1 de LNO de 120 átomos no equivalentes.

## X. RESULTADOS Y DISCUSION

### *X.1 Titanato de Bario y Titanato de Estroncio Cúbicas con Vacancia de Oxígeno*

Para los cálculos, construimos superceldas a partir las estructuras perfectas, BTO y STO con 40 y 60 átomos no equivalentes, así como estructuras con una vacancia de oxígeno (BTO\_V<sub>O</sub>, STO\_V<sub>O</sub>). Las estructuras fueron completamente optimizadas usando los potenciales GGA y GGA + U. Los parámetros de red obtenidos, después de la relajación, en las superceldas  $2 \times 2 \times 2$ , BTO (GGA), BTO (GGA + U), BTO\_VO (GGA), BTO\_VO (GGA + U), STO (GGA), STO (GGA + U), STO\_VO (GGA) y STO\_VO (GGA + U) fueron  $a = b = c = 8.015 \text{ \AA}$ ,  $a = b = c = 8.015 \text{ \AA}$ ,  $a = 8.139$ ,  $b = c = 8.069$ ,  $a = 8.182$ ,  $b = c = 8.128$ ,  $a = b = c = 7.810$ ,  $a = b = c = 7.810$ ,  $a = 7.895$ ,  $b = c = 7.905$  y  $a = 7.955$ ,  $b = c = 7.965$ , respectivamente. Después de la optimización, aparece una pequeña distorsión tetragonal en las estructuras con vacancias de oxígeno. Cuando la vacancia se genera en la posición etiquetada como O1, que se muestra en la Figura 13, la distorsión aparece a lo largo de la dirección  $a$ . Para BTO\_V<sub>O</sub>,  $a/c > 1$ , mientras que para STO\_V<sub>O</sub>,  $a/c < 1$ . Por otro lado, cuando la vacancia se genera en la posición etiquetada como O2, la distorsión tetragonal es a lo largo de la dirección  $c$ , es decir,  $c/a > 1$  para BTO\_V<sub>O</sub> y  $c/a < 1$  para STO\_V<sub>O</sub>, sin embargo, los valores son los mismos, como se esperaba. Los datos sobre la optimización de la estructura, así como las distancias del primer y segundo vecinos son más cercanos a la vacancia, como se puede observar en la Tabla 3.

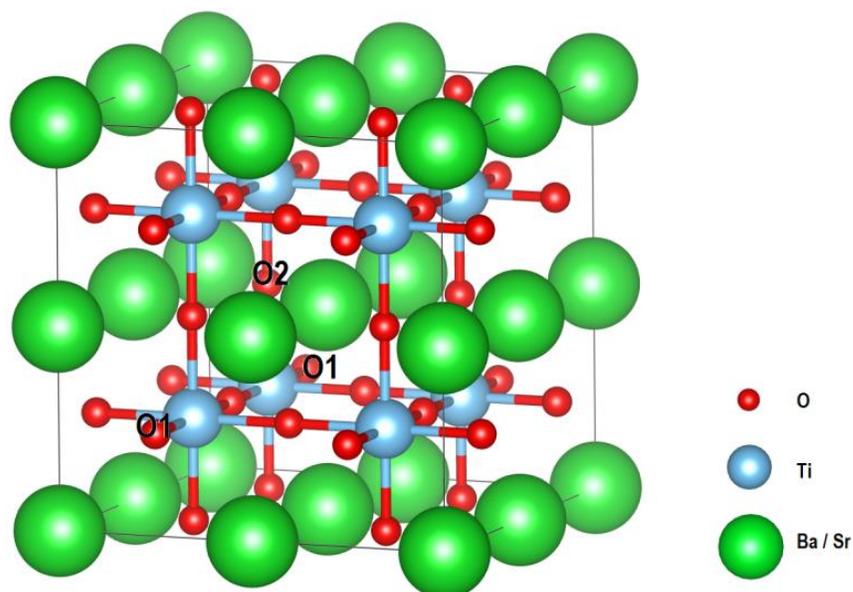


Figura 13 Supercelda 2x2x2 de Perovskita cúbica con la formula  $ABO_3$ . Posiciones O1 y O2 muestran la ubicación de las vacancias.

Tabla 3 Constante de red y distancias a la vacancia de Oxígeno para primero y segundos vecino más cercanos

Estructura	Distancia (Å)			
	a/c	NN(Ti)	SNN(O)	SNN(Ba/Sr)
<b>BTO(GGA)</b>	1.000	2.0036	2.8336	2.8336
<b>BTO(GGA+U)</b>	1.000	2.0036	2.8336	2.8336
<b>BTO vac O (GGA)</b>	1.0087	2.1809	2.7962	2.8973
<b>BTO vac O (GGA+U)</b>	1.0065	2.1067	2.8443	2.8907
<b>STO(GGA)</b>	1.000	1.9525	2.7612	2.7612
<b>STO(GGA+U)</b>	1.000	1.9525	2.7612	2.7612
<b>STO vac O (GGA)</b>	0.9987	2.0611	2.6893	2.8754
<b>STO vac O (GGA+U)</b>	0.9985	1.9715	2.7600	2.8480

Las Figuras Figura 14 y Figura 15 muestran la Densidad Total y Parcial (PDOS) de Estados para las estructuras con 40 átomos, con una vacancia de oxígeno. Las PDOS se obtuvieron de la DOS Local proyectada en átomos de Bader. Los resultados de las superceldas de las estructuras perfectas también se muestran para fines de comparación. Como se esperaba, la distribución de electrones con espín-arriba y espín-abajo es simétrica para las estructuras perfectas de BTO y STO, y no hay momento magnético neto. Sin embargo, una vez que se crea la vacancia, aparece una asimetría en los espines arriba y abajo. En la estructura BTO\_V<sub>O</sub>, algunos estados electrónicos que originalmente estaban en la banda de conducción, se ven obligados a moverse hacia la izquierda y cruzar el nivel de Fermi, generando un momento magnético neto. Con la aproximación GGA, el momento magnético de la supercelda, obtenido del análisis de cargas de Bader (ver Tabla 3), es de 1.26  $\mu_B$ , mientras que el momento magnético total con aproximación GGA + U es 2.0  $\mu_B$ . Los momentos magnéticos son producidos principalmente por los primeros vecinos Ti, esto es, los más cercanos a la vacancia, con 0.305  $\mu_B$  y 0.558  $\mu_B$ , para GGA y GGA + U, respectivamente. Al observar las gráficas en la Figura 14, se observa que con el potencial GGA + U, por ejemplo, los orbitales son desplazados con más fuerza a la banda de valencia que para el caso de la aproximación GGA. El momento magnético neto generado se produce principalmente por los orbitales  $e_g$  del Ti y, en menor medida, por los orbitales  $t_{2g}$ . El método GGA + U agrega el potencial U del modelo de Hubbard al funcional de densidad que aumenta la localización de electrones en orbitales correlacionados, que es responsable de las diferencias entre las dos aproximaciones. Generalmente se cree que da resultados más cercanos a los obtenidos

experimentalmente. Adicionalmente se observa que, la estructura con vacancia de oxígeno presenta un comportamiento metálico.

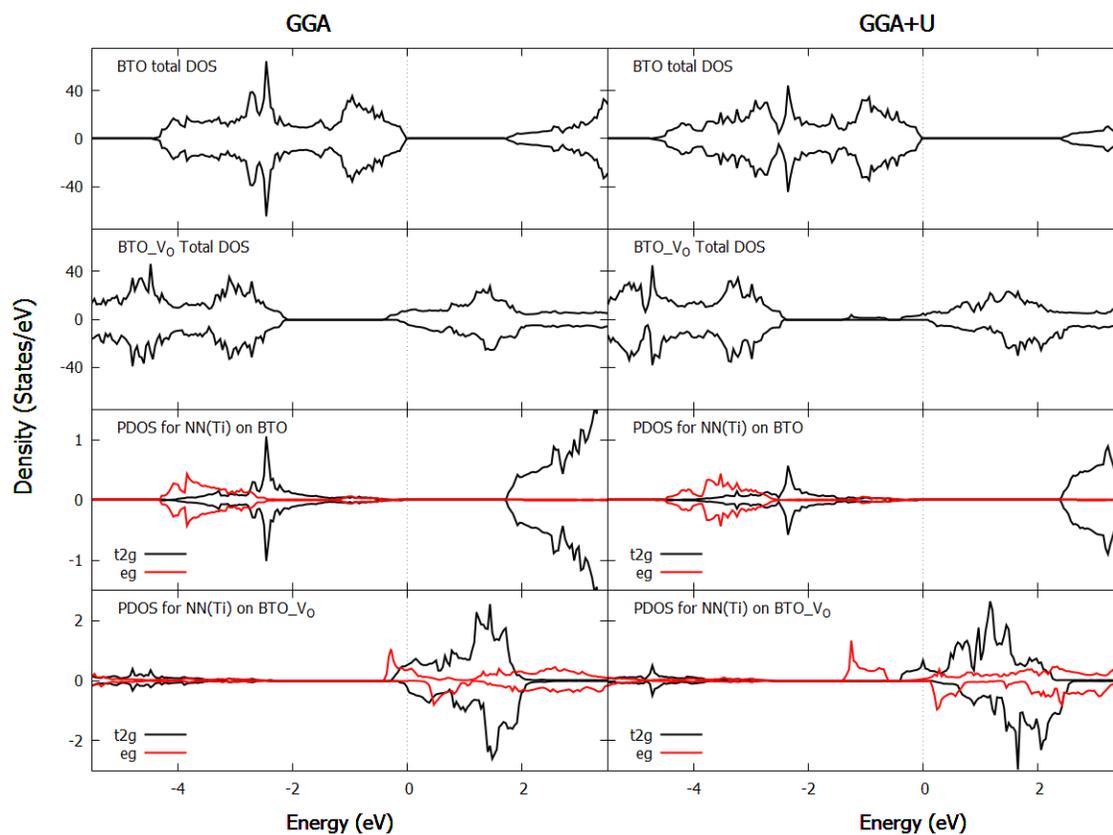


Figura 14 Densidad de Estados Parcial (PDOS) y Total de BTO y BTO\_V<sub>O</sub> de las superceldas  $2 \times 2 \times 2$ . La PDOS fue obtenida a partir de la LDOS proyectada en los átomos de Bader.

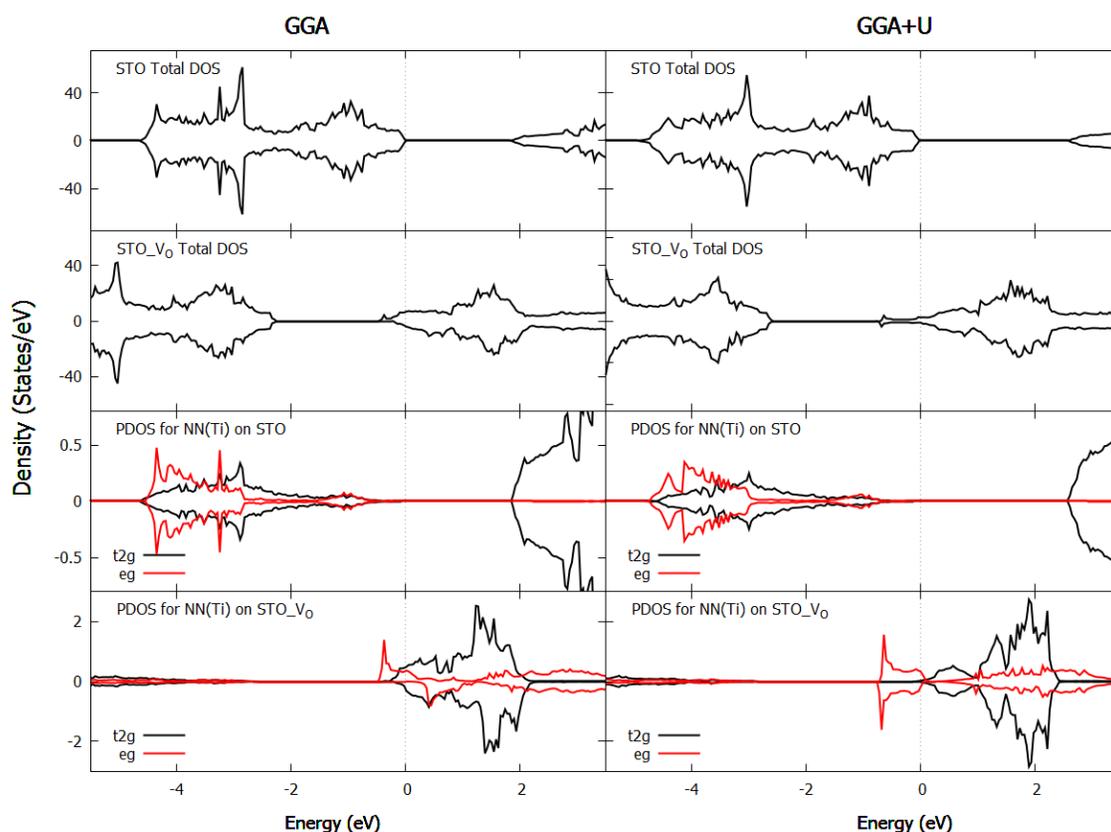


Figura 15 Densidad de Estados Parcial (PDOS) y Total de STO y STO\_V<sub>O</sub> de las superceldas  $2 \times 2 \times 2$ . La PDOS fue obtenida a partir de la LDOS proyectada en los átomos de Bader.

Cao et al. [25] calcularon el momento magnético inducido por vacancias de oxígeno en BTO y encontraron el valor  $1.12 \mu_B$  y  $1.93 \mu_B$  para GGA y GGA + U, respectivamente, sin embargo, no usaron el método de Bader. Por otro lado, Ishii et al. [26] informan valores experimentales del momento magnético inducido por vacancias de oxígeno en nanopartículas con un diámetro de 15 nm, preparadas por molienda. El valor de la magnetización de saturación fue  $M_s = 1.2 \times 10^{-2} \text{ emu/g}$ , menor que el obtenido en nuestros cálculos ( $3.8 \text{ emu/g}$ ). Sin embargo, no dan una estimación del número de

vacancias, que pueden residir solo en la superficie. En cualquier caso, este es un resultado que refuerza nuestros cálculos. Chen et al. [6] estudiaron nanopulvos de BTO tetragonal comercial y sus mediciones de aniquilación de positrones revelan una gran cantidad de defectos de vacancias en la región de frontera de grano. Encontraron una magnetización de saturación  $M_s = 10^{-4}$  emu/g. Fang et al. [27] generaron películas delgadas BTO deficientes de oxígeno y reportaron una magnetización de saturación  $M_s = 4.8 \times 10^{-5}$  emu, sin embargo no dan este valor en emu/g y no mencionan si la estructura es cúbica o tetragonal. Además, reportan un comportamiento metálico, como nuestros cálculos. Mangalam et al. [28] informan defectos puntuales en la superficie mediante espectroscopía de aniquilación de positrones en nanopartículas de BTO tetragonal y encontraron una magnetización de saturación de  $M_s \sim 2.98 \times 10^{-3}$  emu/g en partículas de 60 nm. Finalmente, Qin et al. [29] encontraron ferromagnetismo en BTO tetragonal inducido por defectos, con  $M_s \sim 6.7 \times 10^{-4}$  emu/g.

La Figura 15 muestra la Densidad Total y Parcial de Estados para STO pura y deficiente de oxígeno, en aproximaciones GGA y GGA + U, para las superceldas 2x2x2. Al igual que BTO, en STO con vacancia de oxígeno, algunos estados de electrones se ven obligados a moverse hacia la izquierda a la banda de valencia, con el potencial GGA + U causando un desplazamiento más fuerte. Con la aproximación GGA, el momento magnético de la supercelda, obtenido del análisis de cargas de Bader, es de  $1.14 \mu_B$ . El momento magnético es aportado principalmente por el primer vecino Ti más cercano a la vacancia, con  $0.298 \mu_B$  por átomo. Una vez más, el momento magnético neto se produce

principalmente por los orbitales Ti  $e_g$  y, en menor medida, por los orbitales  $t_{2g}$ . Por otro lado, el potencial de GGA + U produce un efecto bastante diferente, produciendo un momento magnético total de  $0.03 \mu_B$ . En este caso, algunos orbitales de Ti  $e_g$ , inicialmente con carácter espín-abajo, se ven obligados a moverse a la banda de valencia, cancelando casi por completo el momento magnético. Ahora, los primeros vecinos más cercanos de Ti contribuyen con electrones con espín-abajo en la banda de valencia, con un momento magnético de  $-0.016 \mu_B$ . Además, la estructura deficiente de oxígeno presenta un comportamiento metálico con ambos potenciales.

Podemos comparar nuestros resultados con los de Shein et al. [30], este artículo reporta resultados de cálculos ab initio usando el programa WIEN2k. Usando la aproximación GGA, obtuvieron un momento magnético de  $1.3 \mu_B$  para una supercelda de BTO cúbica con vacancias de oxígeno, muy cercana a nuestros propios cálculos. Además, encontraron un comportamiento metálico también, sin embargo, reportan una supercelda cúbica para la estructura deficiente de oxígeno. Y. Zhang et al. [38] realizaron cálculos ab initio con el código VASP e informaron que las vacancias de oxígeno pueden producir un momento magnético de  $0.71 \mu_B$  con potencial GGA, pero con potenciales LDA y LDA + U, solo las vacancias Ti pueden generar magnetismo, pero no con vacancias de oxígeno, lo cual concuerda con nuestros resultados. Desde el punto de vista experimental, hay algunos trabajos en la literatura [20,33,38,56], donde informan magnetismo en STO con deficiencia de oxígeno, sin embargo, no está claro si solo se generan vacancias de oxígeno o cuál es la concentración de vacancias. Un resultado

reciente e interesante, relacionado con nuestro trabajo, es el de López-Bezanilla et al. [57], que muestran, mediante cálculos ab initio, que la aparición de magnetismo en STO con deficiencia de oxígeno no está determinada únicamente por la presencia de una única vacancia de oxígeno, sino por la densidad de portadores libres y la relativa proximidad a los sitios vacancias, que pueden explicar la diferencia entre nuestros resultados y los resultados experimentales. Tal como en nuestro trabajo, ellos encuentran una transición de cúbica a tetragonal con la generación de vacancias de oxígeno. Finalmente, Trabelsi et al. [21] observaron experimentalmente, que la magnetización de saturación en este compuesto se reduce a medida que aumenta la densidad de vacancias de oxígeno y puede explicarse por la presencia de alguna disposición antiferromagnética. Nuestros cálculos parecen reforzar estas conclusiones, dado que los primeros vecinos Ti más cercanos se alinean anti-ferromagnéticamente con los segundos vecinos Ti.

En vista de estos resultados, decidimos realizar cálculos con concentraciones más bajas de vacancias de oxígeno. Para este fin, generamos superceldas con 60 átomos no equivalentes (supercelda  $2 \times 2 \times 3$ ) y una sola vacancia de oxígeno. Las figuras Figura 16 y Figura 17 muestran la Densidad Total y Parcial de Estados para BTO\_V<sub>O</sub> y STO\_V<sub>O</sub>, respectivamente. Como en casos anteriores, las PDOS se obtuvieron a partir de las DOS locales proyectados en átomos de Bader. Para BTO, los resultados son similares a los obtenidos con una supercelda  $2 \times 2 \times 2$ , como se puede ver en la Figura 16. Con la aproximación GGA, el momento magnético de supercelda, obtenido del análisis de cargas de Bader (ver Tabla 4) es ahora  $0.85 \mu_B$ , contribuido principalmente por orbitales

$e_g$ , mientras que el momento magnético total con aproximación GGA + U es  $2.04 \mu_B$ , que proviene de orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$ . Los momentos magnéticos son generados principalmente por los primeros vecinos Ti más cercanos a la vacancia, con  $0.207 \mu_B$  y  $0.602 \mu_B$ , para GGA y GGA + U, respectivamente. Sin embargo, hay una diferencia muy importante que debe ser destacada. La supercelda  $2 \times 2 \times 3$  BTO\_V<sub>O</sub>, tiene un carácter metálico bajo GGA, mientras que permanece semiconductor, con un gap de energía de 0.072 eV, cuando se aplica GGA + U. Ahora, para STO, los resultados magnéticos de la supercelda de 60 átomos muestran una tendencia diferente. Con la aproximación GGA, el momento magnético total por supercelda es de  $0.15 \mu_B$ , mientras que para GGA + U es de  $2.00 \mu_B$ . Una vez más, los momentos magnéticos son aportados principalmente por los primeros vecinos Ti más cercanos a la vacancia, con  $0.023 \mu_B$  y  $0.790 \mu_B$ , para GGA y GGA + U, respectivamente. La estructura presenta un carácter metálico bajo ambas aproximaciones.

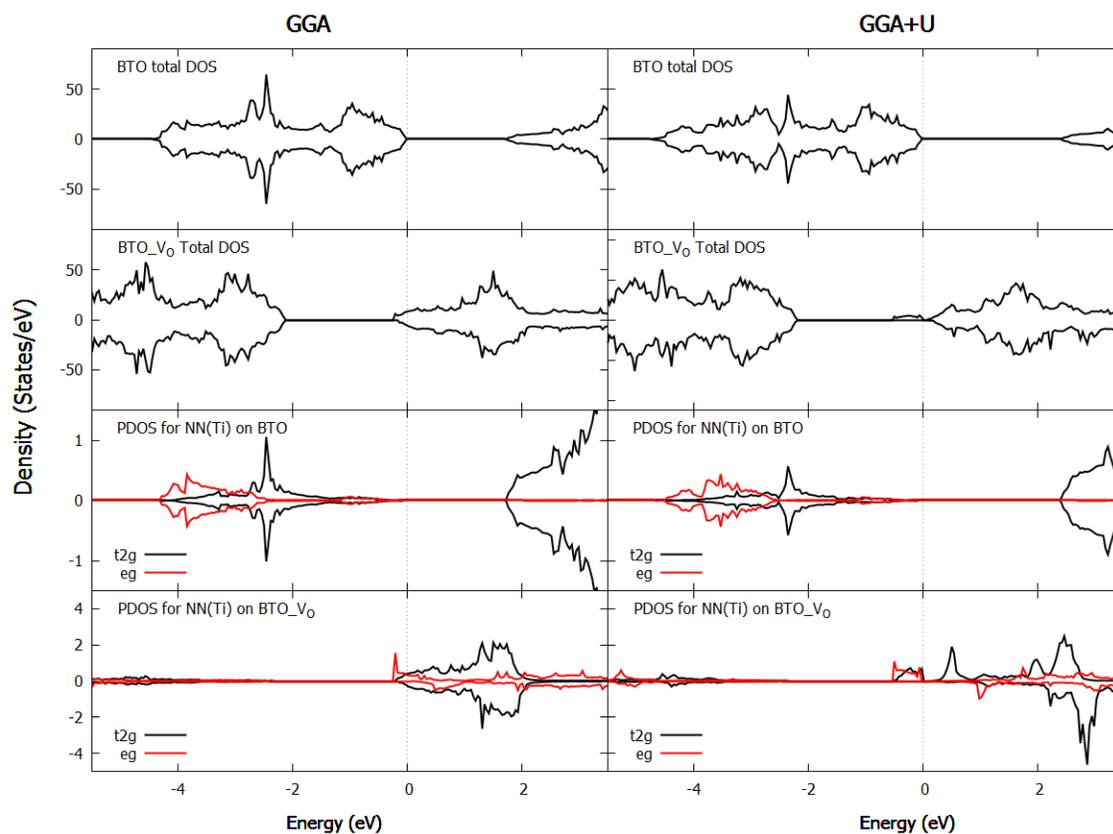


Figura 16 Densidad de Estados Parcial (PDOS) y Total de BTO y BTO\_V<sub>O</sub> de las superceldas  $2 \times 2 \times 3$ . La PDOS fue obtenida a partir de la LDOS proyectada en los átomos de Bader.

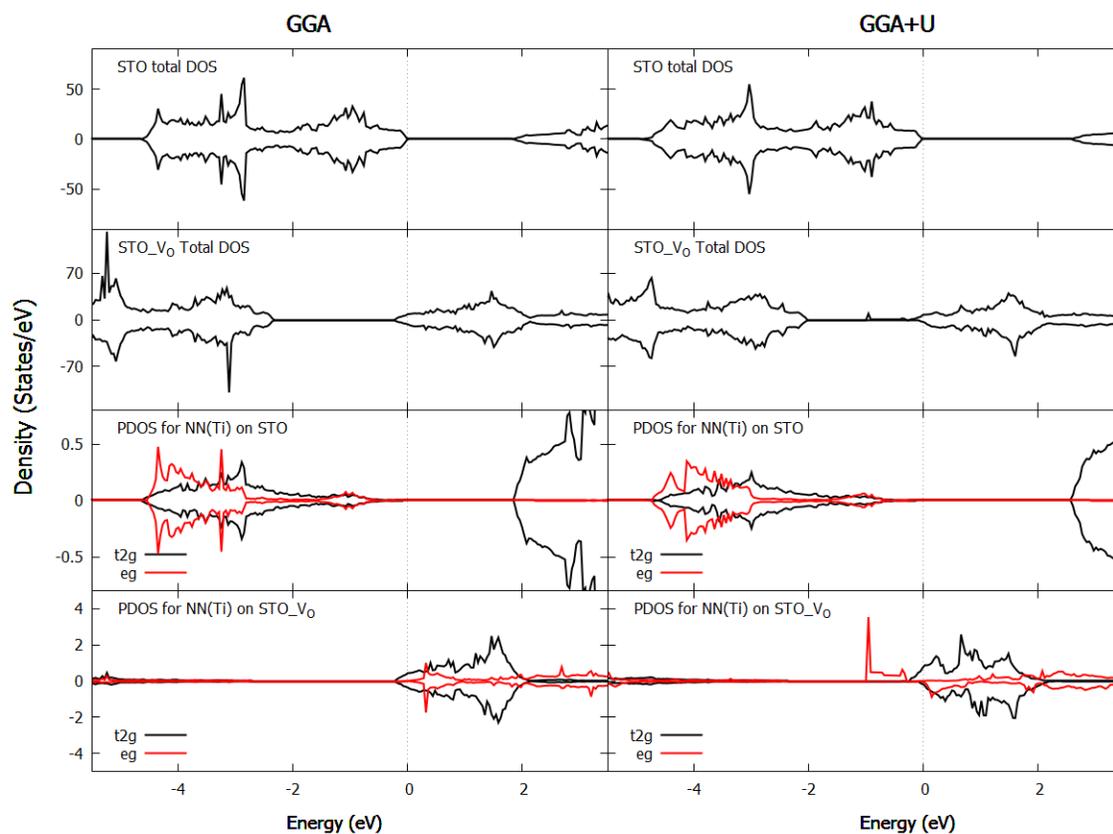


Figura 17 Densidad de Estados Parcial (PDOS) y Total de STO y STO\_V<sub>O</sub> de las superceldas  $2 \times 2 \times 3$ . La PDOS fue obtenida a partir de la LDOS proyectada en los átomos de Bader.

Tabla 4 Cargas de espín de Bader para los primeros vecinos (Ti) y Momentos Magnéticos totales por celda, para superceldas  $2 \times 2 \times 2$  y  $2 \times 2 \times 3$ .

Estructura	Supercelda $2 \times 2 \times 2$			Supercelda $2 \times 2 \times 3$		
	Primer Vecino (Ti)		MM/celda	Primer Vecino (Ti)		MM/celda
	Cargas de espín ( $e$ )		unitaria	Cargas de espín ( $e$ )		unitaria
	arriba	abajo	( $\mu_B$ )	arriba	abajo	( $\mu_B$ )
BTO_V <sub>O</sub> (GGA)	5.190	4.885	1.26	5.101	4.894	0.85
BTO_V <sub>O</sub> (GGA+U)	5.259	4.701	2.00	5.276	4.674	2.04
STO_V <sub>O</sub> (GGA)	5.180	4.885	1.14	4.928	4.906	0.15
STO_V <sub>O</sub> (GGA+U)	5.028	5.043	0.03	5.413	4.623	2.00

Con el fin de obtener una visión más profunda en la comprensión del origen del magnetismo inducido por las vacancias de oxígeno, investigamos las distribuciones de densidad de carga de espín. De la Figura 18, se puede ver que para la estructura BTO\_V<sub>O</sub>  $2 \times 2 \times 2$ , donde está presente el ferromagnetismo, la mayoría de la densidad de espín se encuentra dentro de la región del vecino NN (Ti) más cercano y la zona intersticial. Esto está de acuerdo con los datos de carga de espín Bader mostrados en la Tabla 4. Como se mencionó anteriormente, el momento magnético local debido a la diferencia de carga de espín de Bader de NN (Ti) es  $0.305 \mu_B$  para cálculos GGA y  $0.558 \mu_B$  cuando se aplica GGA + U, que es el mayor contribuyente al momento magnético total de la supercelda

(Tabla 4). En el segundo vecino más cercano a Ti, también se observa una densidad de espín aumentada, donde los momentos magnéticos locales son  $0.092 \mu_B$  con GGA y  $0.178 \mu_B$  para cálculos GGA + U.

Para el caso de GGA, se observa una densidad de espín-abajo incipiente en átomos de oxígeno localizados entre el primer NN Ti y la vacancia, con un momento magnético de  $0.008 \mu_B$ , que va de acuerdo con la polarización débil vista en la gráfica de densidad de espín. Para el mismo ion O, calculado con GGA + U, se observa un momento magnético de  $-0,011 \mu_B$ , que es visualmente perceptible en la gráfica de densidad de espín como un área de espín aumentada. Como se mencionó anteriormente, cuando se agrega el potencial U a los cálculos, los electrones deslocalizados se reducirán, siendo aquellos ahora localizados a un ion o enlace particular, como se puede ver cuando se aplica el análisis de Bader. Los electrones localizados promueven el momento magnético local en las áreas cercanas al intersticial a través de la diferencia de carga de espín. Los momentos magnéticos totales por supercelda son  $1.26 \mu_B$  y  $2.0 \mu_B$  para GGA y GGA + U, respectivamente.

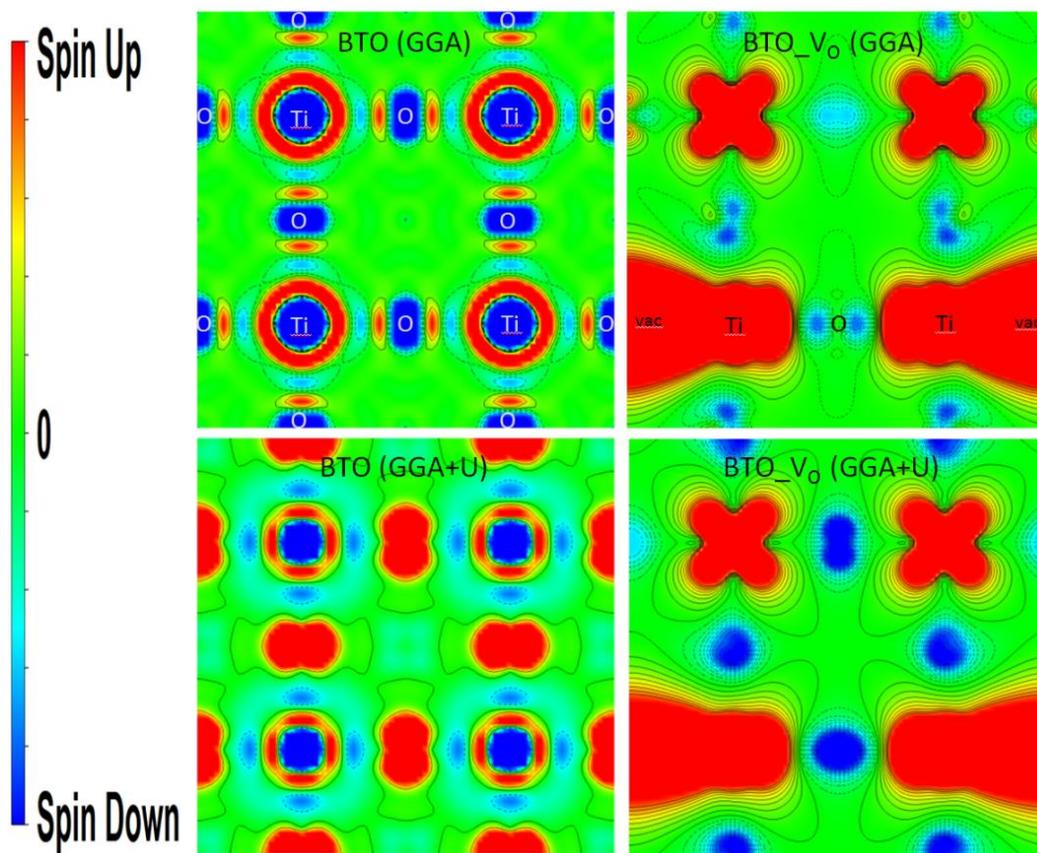


Figura 18 Densidad de espines para BTO y BTO\_Vo en superceldas 2x2x2. Las gráficas corresponden al plano que contiene la vacancia de oxígeno.

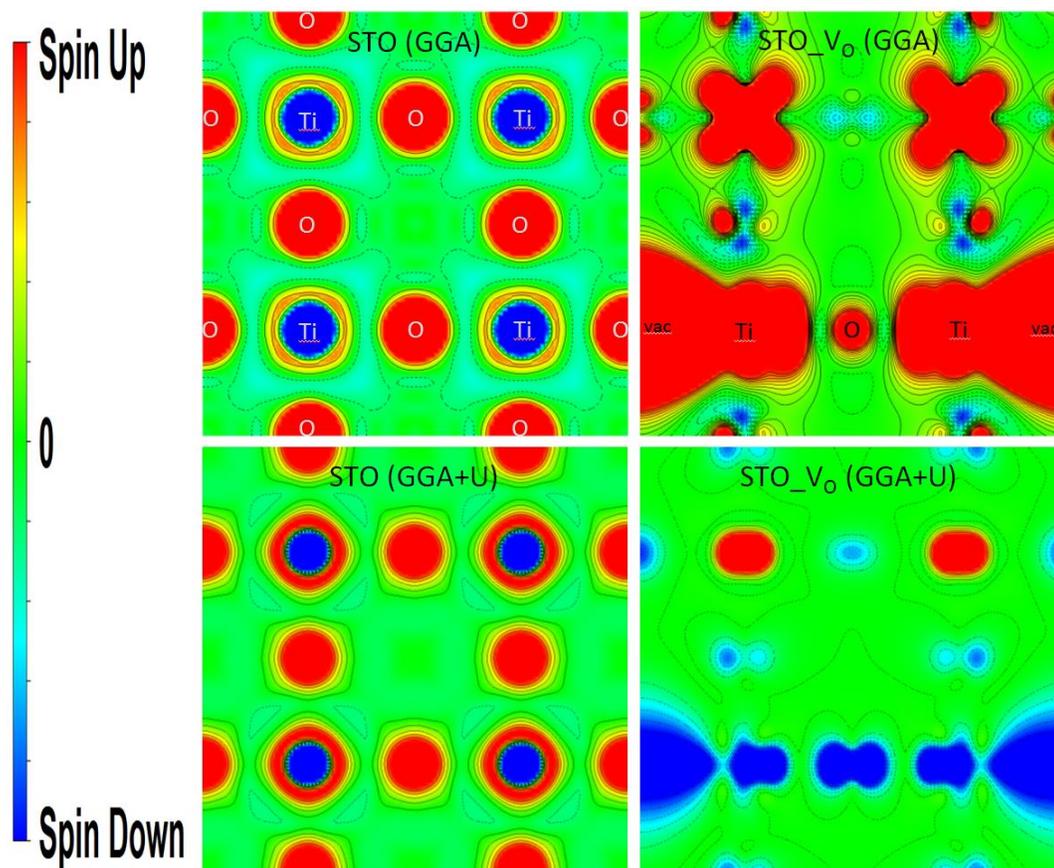


Figura 19 Densidad de espines para STO y STO\_Vo en superceldas 2x2x2. Las gráficas corresponden al plano que contiene la vacancia de oxígeno.

La Figura 19 muestra las densidades de espín para estructuras STO y STO\_V<sub>O</sub> 2 × 2 × 2 con métodos GGA y GGA + U. Cuando se utiliza GGA en la estructura con vacancia de oxígeno, como en el caso anterior de BTO\_V<sub>O</sub>, la mayoría de la densidad de espín-arriba se encuentra dentro de la región del primer vecino más cercano (Ti) y la zona intersticial. El momento magnético local debido a la diferencia de cargas de espín de Bader es de 0.295  $\mu_B$ . También se encuentra presente un aumento en la densidad de espín-arriba en los átomos del segundo vecino más cercano (Ti), siendo el momento magnético local de 0.066  $\mu_B$ . Se observa una densidad de espín-abajo relativamente baja en los átomos de oxígeno localizados entre los dos primeros vecinos (Ti), produciendo un momento magnético local de 0.016  $\mu_B$ . En este caso, STO\_V<sub>O</sub> presenta un momento magnético total de 1.14  $\mu_B$ .

Por otro lado, los resultados cuando se aplica GGA + U son diferentes. Como se mencionó anteriormente, el momento magnético se reduce a casi cero (0.03  $\mu_B$ ), y esta condición se observa claramente en la gráfica de densidades de espín. La densidad de espín en este caso se divide, la región del primer vecino (Ti) y la zona intersticial muestran un aumento en la densidad de espín-abajo, con una diferencia de carga de -0.015  $\mu_B$ , convirtiéndose en el único caso que presenta al vecino más cercano con momento magnético local de polarización opuesta al momento total de la supercelda. De hecho, es el más alto en magnitud y también el único primer vecino (Ti) de momento magnético opuesto a todos los otros iones Ti en la estructura. Una densidad de espín-

arriba aumentada también está presente en los segundos vecinos (Ti), con una magnitud menor en comparación con los casos anteriores. El momento magnético local del segundo vecino (Ti) es  $0.012 \mu_B$ . Se observa un aparente acomodo de FM y AFM, donde los primeros vecinos (Ti) se alinean AFM y los segundo vecinos (Ti) alinean FM. Se observa una pequeña densidad de espín-abajo en los átomos de oxígeno localizados entre los dos primeros vecinos (Ti) con un momento magnético local muy bajo de  $-0.0004 \mu_B$ . La idea de la reducción de los electrones delocalizados está desempeñando un papel en el que no se promueve el momento magnético, sino que se lleva a cabo una competencia AFM vs. FM, lo que produce cancelaciones de momentos magnéticos locales en toda la estructura.

La Figura 20 muestra diagramas de densidad de espín para BTO y BTO\_V<sub>O</sub> cuando se usa una supercelda 2x2x3. Con la aproximación GGA podemos ver una acumulación de carga electrónica de espín-arriba alrededor del primer vecino (Ti), así como en zona intersticial generada por la vacancia de oxígeno, muy similar a la supercelda  $2 \times 2 \times 2$ . El momento magnético local debido a la diferencia de carga de espín de Bader es de  $0.207 \mu_B$  para el primer vecino (Ti). Una densidad de espín-arriba aumentada también está presente en los átomos del segundo vecino (Ti), siendo el momento magnético local de  $0.049 \mu_B$ . La diferencia con la supercelda  $2 \times 2 \times 2$  es que ahora, se observa una densidad de espín relativamente baja en los átomos de oxígeno localizados entre los dos primeros vecinos (Ti), produciendo un momento magnético local de  $0.025 \mu_B$ . En este caso, BTO\_V<sub>O</sub> mostró un momento magnético total de  $0.85 \mu_B$ . Cuando se aplica GGA + U, un momento magnético local debido a la diferencia de cargas de espín de Bader para el primer vecino (Ti) es  $0.602 \mu_B$ , y los átomos del segundo

vecino (Ti) contribuyen con  $0.153 \mu_B$ . La principal diferencia proviene de los átomos de oxígeno localizados entre los dos primeros vecinos (Ti), produciendo ahora un momento magnético local espín-abajo de  $-0.012 \mu_B$ . El efecto neto es un aumento (en comparación con la supercelda  $2 \times 2 \times 2$ ) del momento magnético total por célula a  $2.03 \mu_B$ .

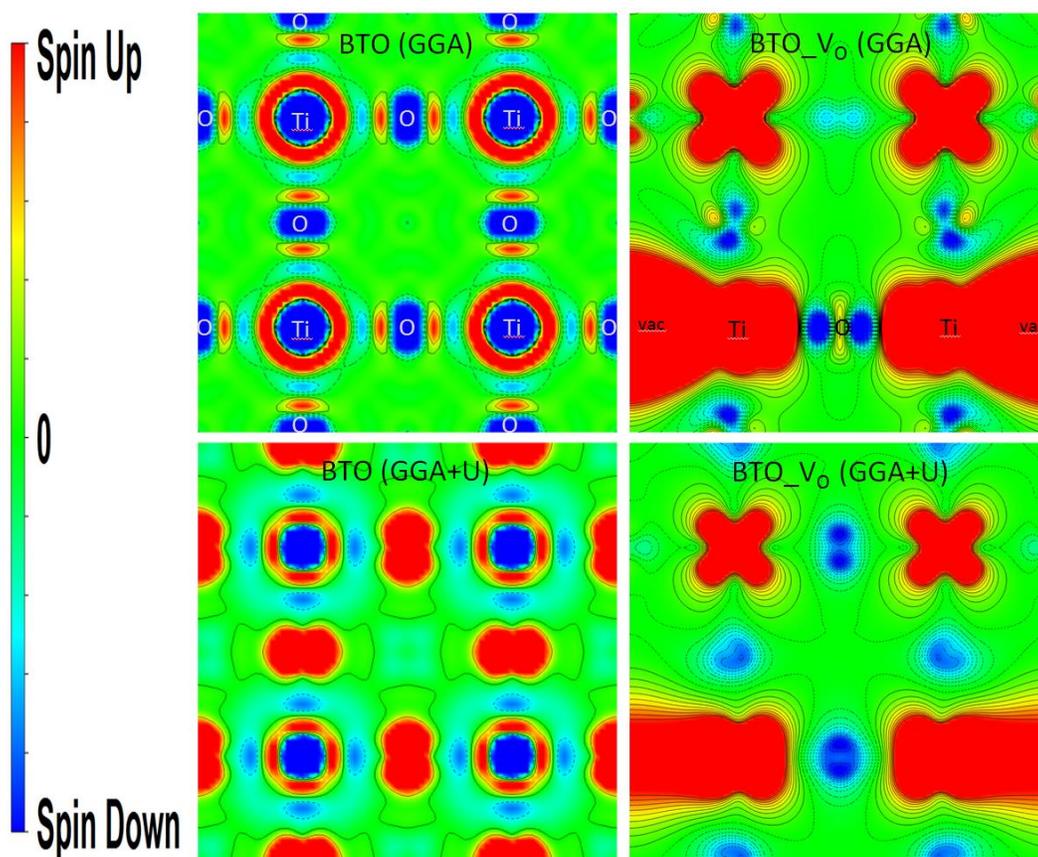


Figura 20 Densidad de espines para BTO y BTO\_Vo en superceldas  $2 \times 2 \times 3$ . Las gráficas corresponden al plano que contiene la vacancia de oxígeno.

La Figura 21 muestra gráficos de densidad de espín para STO y STO\_Vo para superceldas  $2 \times 2 \times 3$ . Con la aproximación GGA podemos ver una acumulación de carga

electrónica espín-arriba alrededor del primer y segundo NN (Ti), pero ahora la región que rodea a la vacancia no presenta un momento magnético neto y los átomos de O ubicados entre los dos primeros NN (Ti) presentan una pequeña contribución de espín-abajo. El momento magnético local debido a la diferencia de carga de espín en átomos de Bader para el primer NN (Ti) es  $0.023 \mu_B$ . Los átomos del segundo vecino más cercano (Ti) muestran un momento magnético local de  $0.013 \mu_B$ , y se observa una pequeña densidad de espín-abajo en átomos de O localizados entre los dos primeros NN (Ti), produciendo un momento magnético local de  $-0.0001 \mu_B$ . En este caso, STO\_VO mostró un momento magnético total de  $0.15 \mu_B$ , muy por debajo del obtenido con la supercelda  $2 \times 2 \times 2$ . Cuando se aplica GGA + U, un momento magnético local debido a la diferencia de cargas de espín es de  $0.790 \mu_B$  para el primer NN (Ti), y los átomos del segundo vecino más cercano (Ti) contribuyen con  $0.069 \mu_B$ . Los átomos de O localizados entre los dos primeros NN (Ti), contribuyen ahora con un momento magnético local descendente de  $-0.011 \mu_B$ . El momento magnético total por celda es  $2.00 \mu_B$ .

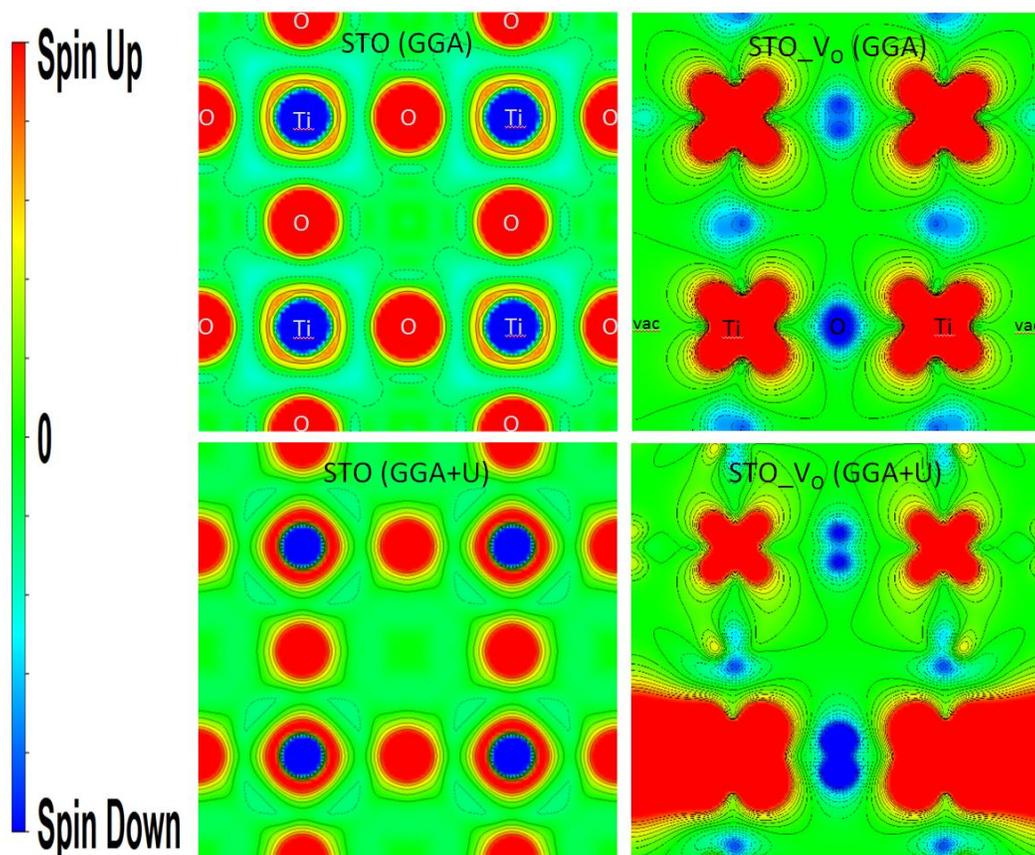


Figura 21 Densidad de espines para STO y STO\_Vo en superceldas 2x2x3. Las gráficas corresponden al plano que contiene la vacancia de oxígeno.

En resumen, nuestros cálculos muestran que, con la aproximación GGA+U, que es la que en estos momentos mejor se acerca a los resultados experimentales, existe magnetismo inducido en la estructura  $\text{BaTiO}_{3-x}$  para las dos concentraciones de vacancias. Para  $x = 0.125$  la estructura presenta un comportamiento metálico, mientras que para  $x = 0.083$  se vuelve semiconductor. Por otra parte,  $\text{SrTiO}_{3-x}$  se mantiene no magnético cuando  $x = 0.125$  y se vuelve ferromagnético cuando la concentración de vacancias se reduce a  $x = 0.083$ . en ambos casos la estructura presenta un comportamiento metálico. La explicación dada por algunos autores [56] de considerar la

baja concentración de vacancias de Oxígeno en el magnetismo inducido en STO, podría no ser aplicable a la estructura BTO, aun cuando ambos son compuestos isoestructurales.

El término Hubbard-U limita las ocupaciones parciales en orbitales correlacionados y aumenta la localización de los electrones, lo que obliga a que la densidad de carga de espín se localice en las regiones que rodean los átomos de Ti, esto a su vez hace que los orbitales electrónicos d de Ti estén más localizados, como puede verse en las Figuras Figura 18, Figura 19, Figura 20 y Figura 21. Una vacancia de Oxígeno en la supercelda deja electrones cerca del lugar de la vacancia y una fracción de estos electrones puede ocupar los orbitales parcialmente llenos.

### *X.1 Selección de valores de potencial in-situ U*

Con el fin de determinar el valor más apropiado para el parámetro del Hubbard-U en los átomos de Titanio, se realizaron múltiples cálculos, empezando con un valor bajo, que se fue incrementando paulatinamente hasta alcanzar un valor de momento magnético que fuese asintótico. Dicho momento magnético se alcanzó en  $U=5.8\text{eV}$  para ambas estructuras bajo estudio con el método GGA+U, BTO y STO. La Tabla 5 muestra los momentos magnéticos para las estructuras BTO y STO en ambos tamaños,  $2\times 2\times 2$  y  $2\times 2\times 3$ . Se presentan los valores  $U = 0, 1.0, 3.5$  y  $5.8$  eV.

Tabla 5 Momentos magnéticos para estructuras BTO y STO  $2\times 2\times 2$  y  $2\times 2\times 3$  con diferentes valores de potencial U.

Estructura	Potencial U (eV)			
	0	1.0	3.5	5.8
BTO_Vo $2\times 2\times 2$	1.26	1.45	1.91	2.0
BTO_Vo $2\times 2\times 3$	0.85	0.96	1.60	2.03
STO_Vo $2\times 2\times 2$	1.14	1.46	0.74	0.03
STO_Vo $2\times 2\times 3$	0.15	0.44	1.77	2.0

Para los dos casos del BTO y el STO de tamaño  $2\times 2\times 3$  la tendencia es la misma, el momento magnético se incrementa conforme se incrementa el valor del potencial U. sin embargo, para el caso de la estructura STO  $2\times 2\times 2$  la tendencia es opuesta a los casos

anteriores, decreciendo conforme se incrementa el valor del potencial  $U$ . El momento magnético para valores mayores 5.8 eV, p.ej. 6.0 o 6.5 (no mostrados), no presentan un cambio en el valor final del momento magnético.

Al analizar las densidades de carga totales (Figuras Figura 22 y Figura 23), vemos que para las superceldas  $2 \times 2 \times 2$ , a medida que aumenta el valor  $U$  para BTO, aumenta la densidad de carga alrededor de los átomos de Ti, lo que produce un momento magnético más alto, mientras que para STO a medida que aumenta el valor  $U$ , la densidad de carga en la zona intersticial es mayor, generando un momento magnético más bajo en los átomos de Ti. Creemos que este efecto es una consecuencia de la optimización estructural, dado que los parámetros de red resultantes muestran una tendencia diferente para BTO y STO (vea la Tabla 4) y, por lo tanto, los cambios en las distancias interatómicas también son diferentes. Por otro lado, para las superceldas  $2 \times 2 \times 3$ , la densidad de carga en zona de la vacancia disminuye para valores  $U$  más altos, tanto para BTO como para STO.

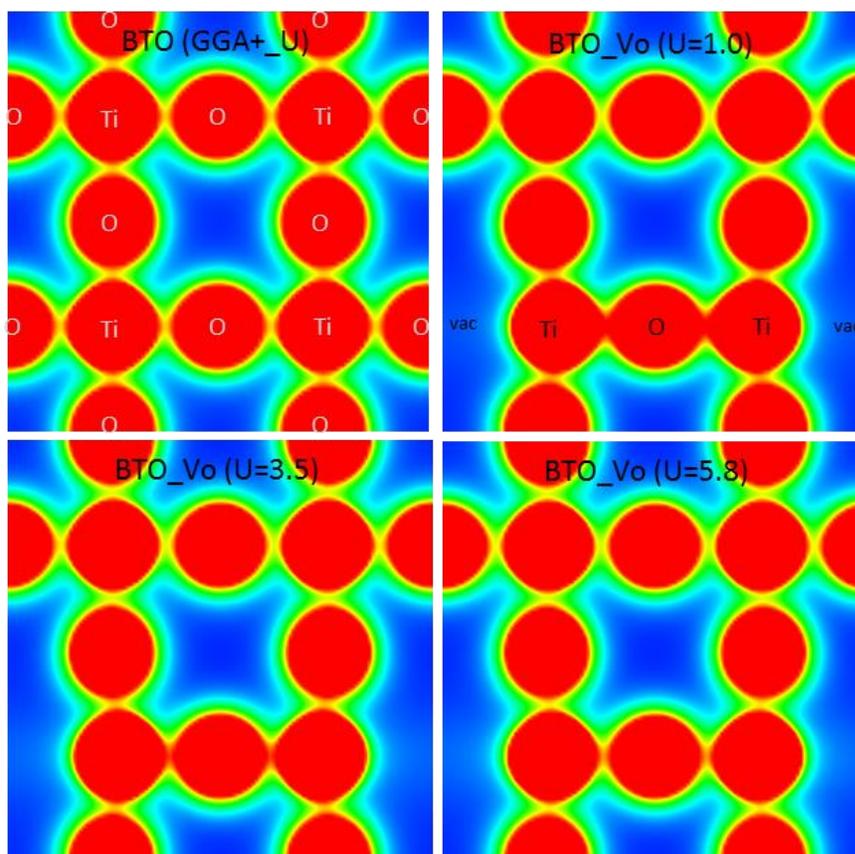


Figura 22 Densidad de carga total para BTO y BTO\_Vo en superceldas 2x2x2 con diferentes valores de U.

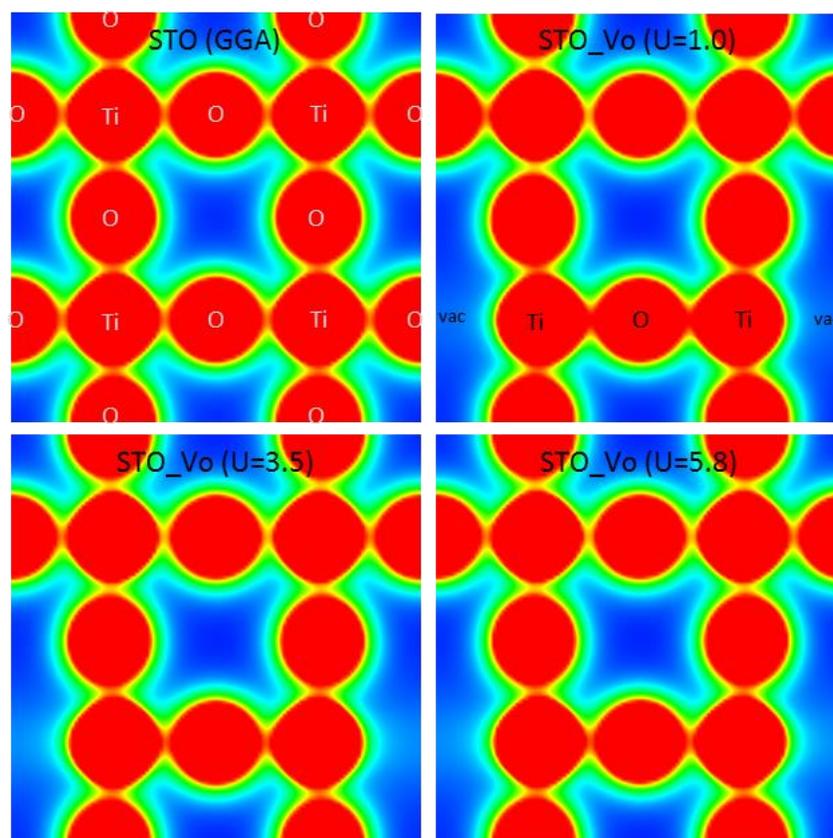


Figura 23 Densidad de carga total para STO y STO\_Vo en superceldas 2x2x2 con diferentes valores de U.

### *X.3 Niobato de Litio Hexagonal Dopado con Metal de Transición*

Para los cálculos del Niobato de Litio, construimos superceldas 1x2x2 y 2x2x1 a partir la estructura perfecta de LNO, con 120 átomos no equivalentes para ambas dimensiones, a las que se les agrego un átomo dopante de Manganeso en la posición [0 0.5 0.387] (Figura 24) para la 1x2x2 y en una posición [0.5 0.5 0.773] para la 2x2x1 (Figura 25). Las estructuras fueron completamente optimizadas usando el potencial GGA. El uso del potencial in-situ para cálculos GGA+U no fue posible ya que al ejecutar los cálculos de optimización, el programa VASP no alcanzaba la convergencia de los cálculos de las estructuras.

Los parámetros de red de la estructura LNO perfecta son,  $a=b=5.142\text{Å}$ ,  $c=13.43\text{Å}$ . Para el caso de la LNO-Mn 1x2x2 los parámetros de red son,  $a=5.1876\text{Å}$ ,  $b=5.1944\text{Å}$ ,  $c=14.002\text{Å}$ ; al añadir el dopante Mn se genera un incremento en cada uno de los ejes. En la estructura LNO-Mn 2x2x1 también se observa un incremento en todas las direcciones, sus parámetros de red son,  $a=5.1919\text{Å}$ ,  $b=5.1922\text{Å}$ ,  $c=13.9998\text{Å}$ . La distorsión observada es similar para ambos casos. La distancia entre el Oxígeno más cercano al dopante (NN(O)) y el Mn antes de la optimización es de  $2.0768\text{Å}$  en la estructura 1x2x2 es  $2.0773\text{Å}$  y en la 2x2x1 es  $2.0825\text{Å}$ . En este último caso, representa un leve alejamiento del NN(O) y el Mn después de la optimización de la estructura. Sin embargo en la estructura 1x2x2 ambos iones conservan relativamente la misma distancia.

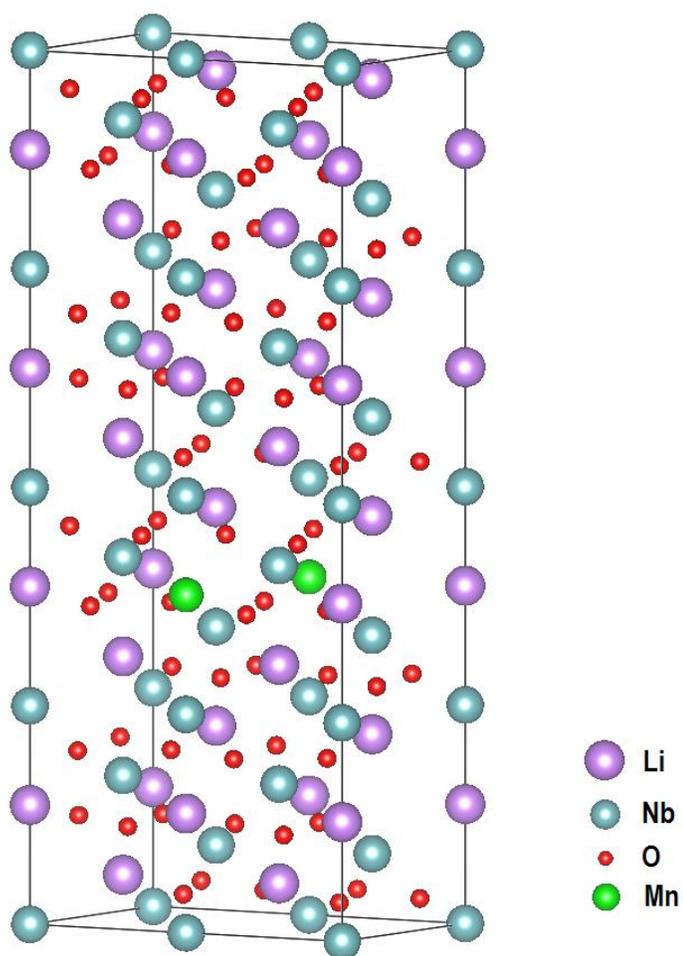


Figura 24 Supercelda 1x2x2 de Perovskita LNO-Mn.

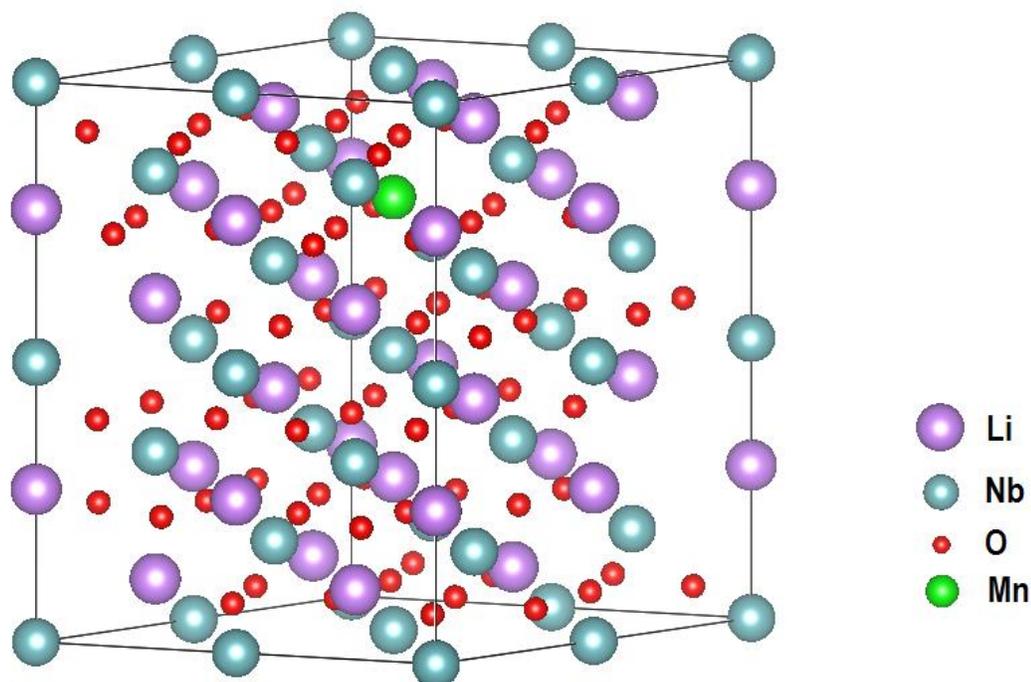


Figura 25 Supercelda 2x2x1 de Perovskita LNO-Mn.

La Figura 26 muestra la Densidad Total y Parcial (PDOS) de Estados para las estructuras 1x2x2 y 2x2x1 de la Perovskita LNO-Mn. Al igual que para las estructuras BTO y STO, las PDOS se obtuvieron de la DOS Local proyectada en átomos de Bader. Una vez que la estructura es dopada y se realizan los cálculos de optimización, aparece una asimetría en los espines arriba y abajo. Algunos estados electrónicos de la banda de conducción, se ven obligados a moverse hacia la izquierda y cruzar el nivel de Fermi, generando un momento magnético, mientras que otros, de espín contrario, permanecen en la banda de conducción. En ambos casos, las estructuras presentan un comportamiento

parecido a un metal, tal como se observó para las estructuras cúbicas con vacancias de O. El momento magnético de la supercelda, obtenido del análisis de cargas de Bader (ver Tabla 6), es de  $4.625 \mu_B$  para la estructura  $1 \times 2 \times 2$ , mientras que para la  $2 \times 2 \times 1$  es de  $5.996 \mu_B$ . En ambos casos, el momento magnético es producido principalmente por el Mn, los primeros vecinos de Niobio NN(Nb) no contribuyen de manera significativa.

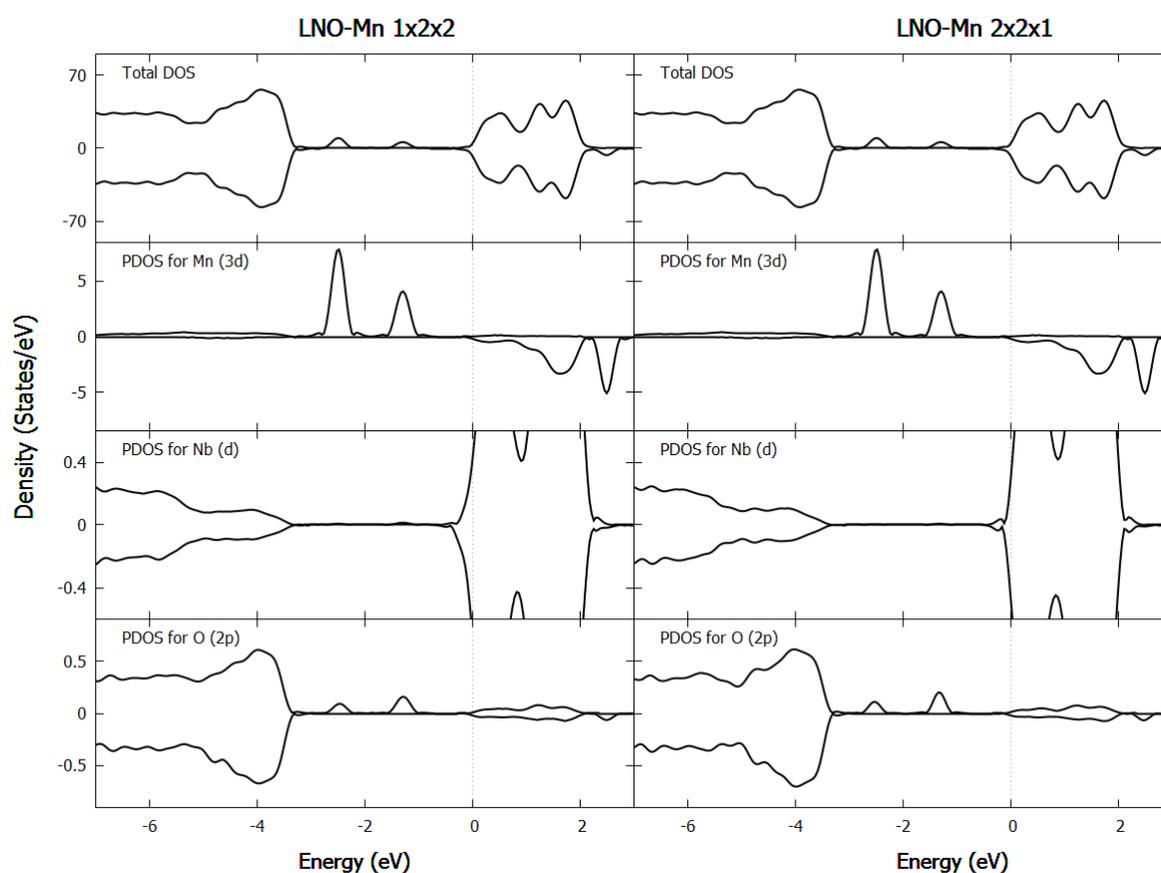


Figura 26 Densidad de Estados Parcial (PDOS) y Total de LNO-Mn de las superceldas  $1 \times 2 \times 2$  y  $2 \times 2 \times 1$ . La PDOS fue obtenida a partir de la LDOS proyectada en los átomos de Bader.

El momento magnético del Mn en ambos casos es comparativamente muy superior a cualquier MM individual observado en las estructuras cúbicas. La contribución del dopante al MM total de la estructura es de 94.6% para la 1x2x2 y del 73.4% en el caso de la estructura 2x2x1. Por otro lado, la contribución del metal de transición (Nb) tiene un comportamiento distinto en cada estructura. Para el caso de la 1x2x2, en el NN(Nb) se produce un momento AFM respecto a momento magnético total de la estructura. En el caso de la 2x2x1, el NN(Nb) se alinea FM y contribuye de manera poco significativa al MM total.

Tabla 6 Momentos magnéticos para estructuras LNO-Mn 1x2x2 y 2x2x1 calculados con GGA.

Estructura	Momento Magnético ( $\mu_B$ )			
	NN(Nb)	NN(O)	Mn	Total
LNO-Mn 1x2x2	-0.057	0.002	4.376	4.625
LNO-Mn 2x2x1	0.06	0.004	4.401	5.996

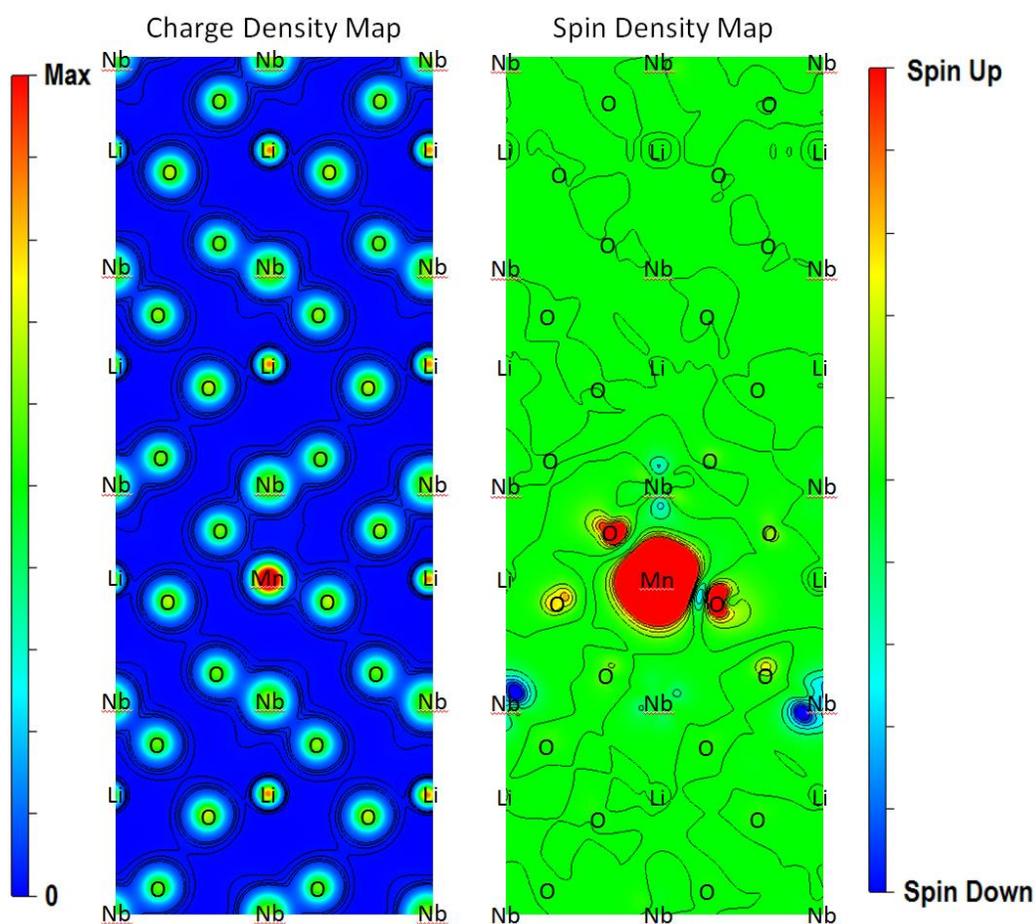


Figura 27 Densidad de carga (izquierda) y densidad de espines para LNO-Mn en superceldas 1x2x2.

En la Figura 27 podemos observar la densidad de cargas y la densidad de espines generada por la estructura LNO-Mn 1x2x2. Se observa una acumulación de la densidad de espín-arriba dentro de la región del Mn y la zona de los NN(O). Esto está de acuerdo con los datos de carga de espín Bader mostrados en la Tabla 6. El momento magnético local debido a la diferencia de cargas de espín de Bader del Mn es de  $4.376 \mu_B$ , siendo el

mayor contribuyente al MM total de la supercelda como ya se ha comentado anteriormente. Se observa también que la asimetría en la densidad de espines de los NN(O) está en armonía con la Figura 26. Los orbitales 2p del NN(O), presentan una leve diferencia de espines en las mismas bandas de energía de los orbitales 3d del Mn. Esto sugiere una hibridación de los orbitales 3d del dopante Mn y los orbitales 2p del NN(O), promoviendo el FM debido al aislamiento de los electrones en dichos orbitales, quedando cierto volumen de electrones no apareados.

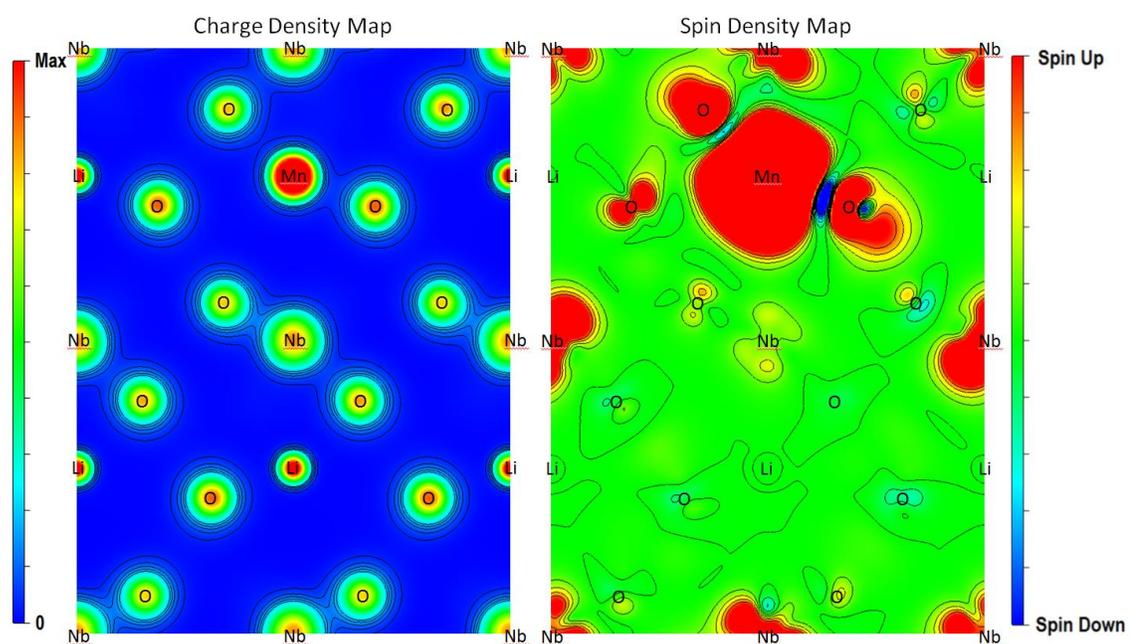


Figura 28 Densidad de carga (izquierda) y densidad de espines para LNO-Mn en superceldas 2x2x1.

El estado de oxidación del Mn en la estructura 1x2x2 es +1.467 y para la 2x2x1 es +1.479. Céspedes et al. [58] Reportan de forma experimental la existencia de

ferromagnetismo a temperatura ambiente en películas delgadas de multicapas de Mn/ZnO y asocian este fenómeno a Mn con estado de oxidación cercano a +2. Nuestros resultados se aproximan a estos resultados experimentales y se puede argüir que en la estructura  $2 \times 2 \times 1$ , el incremento del estado de oxidación del Mn acercándose a +2 contribuye al incremento en el MM del ion.

De la densidad de espines en la Figura 27, es interesante también notar que para los átomos de Nb cercanos al dopante, se genera una pequeña asimetría de espín-abajo, es decir se alinean AFM, lo cual es distinto a las Perovskitas cúbicas con vacancia de O, en las cuales los metales de transición tendían a alinearse FM en las estructuras que presenta momento magnético. Por otra parte, la densidad de espines de la estructura  $2 \times 2 \times 1$  (Figura 28) muestra una asimetría de espines en los NN(O) y en todos los metales de transición (Mn y Nb) con espín-arriba. El MM aumentado se hace evidente, y se puede observar que en este caso los átomos de Nb contribuyen en menor medida al MM de la estructura. Chen et al. [59] reportan ferromagnetismo en muestras de Mn:LiNbO<sub>3</sub> con un porcentaje de dopado del 1-5%, obteniendo un momento magnético máximo de  $5.83 \mu_B/\text{Mn}$ , superior al reportado en este trabajo de investigación. De cualquier manera nuestros resultados concuerdan con los reportes experimentales.

## XI. CONCLUSIONES

Hemos realizado cálculos de primeros principios para estudiar la posibilidad de obtener magnetismo inducido por vacancias de oxígeno en Perovskitas cúbicas  $\text{BaTiO}_{3-x}$  y  $\text{SrTiO}_{3-x}$  mediante la introducción de dos concentraciones de vacancias, concretamente  $x = 0.125$  y  $x = 0.083$ . Los cálculos se realizaron con la aproximación de gradiente generalizada (GGA) y teniendo en cuenta la interacción de repulsión de Coulomb in-situ (GGA + U). Nuestros resultados muestran que, con la mayor concentración de vacancias ( $x = 0.125$ ),  $\text{BaTiO}_{3-x}$  se vuelve ferromagnético bajo las aproximaciones GGA y GGA + U, sin embargo,  $\text{SrTiO}_{3-x}$  se vuelve magnético bajo la aproximación GGA, pero conserva su carácter no magnético con GGA + U, cuando el valor de  $U = 5.8$  eV. En todos los casos, las estructuras presentan un comportamiento parecido a un metal. Por otro lado, con la menor concentración de vacancias ( $x = 0.083$ ),  $\text{BaTiO}_{3-x}$  y  $\text{SrTiO}_{3-x}$  se vuelven ferromagnéticos. Todos los casos muestran un comportamiento metálico, excepto  $\text{BaTiO}_{3-x}$  bajo la aproximación GGA + U, se mantiene semiconductor, con un bandgap reducido.

Hemos realizado también cálculos para estudiar la posibilidad de ferromagnetismo inducido por dopaje de metal de transición en una Perovskita hexagonal  $\text{LiNbO}_3$  mediante la introducción de un átomo de Mn en dos diferentes posiciones, [0 0.5 0.38] para la estructura  $1 \times 2 \times 2$  y en [0.5 0.5 0.77] para la estructura  $2 \times 2 \times 1$ . Los cálculos se realizaron con la aproximación de gradiente generalizada (GGA). Nuestros resultados muestran que, para ambas estructuras el ferromagnetismo es posible, siendo de mayor

magnitud en el caso de que el estado de oxidación del Mn se acerque a +2. En ambos casos, las estructuras presentan un comportamiento parecido a un metal. Los diagramas de densidad de espín nos permitieron sondear la distribución de las cargas de giro y descenso y, por lo tanto, el momento magnético local por ion. Los diagramas de densidad de espín y el análisis de cargas Bader y la Densidad de Estados Parcial proyectada en átomos de Bader nos permitieron sondear la distribución de las cargas de espín y, por lo tanto, el momento magnético local por ion.

## XII. REFERENCIAS

- [1] H. Schmid, *Multi-ferroic magnetoelectrics*, *Ferroelectrics* 162 (1994), pp. 317–338.
- [2] J. Fabian, A. Matos-Abiague, C. Ertler, P. Stano and I. Žutić, *Semiconductor spintronics*, *Acta Phys. Slovaca. Rev. Tutorials* 57 (2007), pp. 565–907.
- [3] I.S. Elfimov, S. Yunoki and G.A. Sawatzky, *Possible Path to a New Class of Ferromagnetic and Half-Metallic Ferromagnetic Materials*, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), pp. 2–5.
- [4] J.M.D. Coey, *d0 Ferromagnetism*, *Solid State Sci.* 7 (2005), pp. 660–667.
- [5] *Calculation of the Hubbard U parameters by the solid atom method.* 2005.
- [6] Z.Y. Chen, Z.Q. Chen, D.D. Wang and S.J. Wang, *Correlation between interfacial defects and ferromagnetism of BaTiO<sub>3</sub>nanocrystals studied by positron annihilation*, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011), pp. 19–23.
- [7] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu et al., *Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures.*, *Science* (80-. ). 299 (2003), pp. 1719–1722.
- [8] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, *Magnetic control of ferroelectric polarization*, *Nature*, Publ. online 06 Novemb. 2003; | doi10.1038/10.1038/nature02018 426 (2003), pp. 55.

- [9] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha and S.-W. Cheong, *Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields*, Nature 429 (2004), pp. 392.
  
- [10] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald and J.M.D. Coey, *Unexpected magnetism in a dielectric oxide*, Nature 430 (2004), pp. 630.
  
- [11] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C.B. Fitzgerald and L.S. Dorneles, *Magnetism in hafnium dioxide*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 72 (2005), pp. 3–4.
  
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S.B. Trickey, *Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems*, Comput. Phys. Commun. 59 (1990), pp. 399–415.
  
- [13] K. Schwarz, P. Blaha and G.K.H. Madsen, *Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences*, Comput. Phys. Commun. 147 (2002), pp. 71–76.
  
- [14] G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Phys. Rev. B 54 (1996), pp. 11169–11186.
  
- [15] G. Kresse and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B 59 (1999), pp. 1758–1775.
  
- [16] E. Sjöstedt, L. Nordström and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*, Solid State Commun. 114 (2000), pp. 15–20.

- [17] P.E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B 50 (1994), pp. 17953–17979.
- [18] C. Díaz-Moreno, R. Farias, A. Hurtado-Macias, J. Elizalde-Galindo and J. Hernandez-Paz, *Multiferroic response of nanocrystalline lithium niobate*, J. Appl. Phys. 111 (2012), pp. 5–8.
- [19] C.A. Díaz-Moreno, R. Farías-Mancilla, J.A. Matutes-Aquino, J. Elizalde-Galindo, F. Espinosa-Magaña, J. González-Hernández et al., *Magnetic behavior in LiNbO<sub>3</sub> nanocrystallites caused by oxygen vacancies*, J. Magn. Mater. 356 (2014), pp. 82–86.
- [20] K. Potzger, J. Osten, A.A. Levin, A. Shalimov, G. Talut, H. Reuther et al., *Defect-induced ferromagnetism in crystalline SrTiO<sub>3</sub>*, J. Magn. Mater. 323 (2011), pp. 1551–1562.
- [21] H. Trabelsi, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M.A. Valente and A. Zaoui, *Effect of the oxygen deficiencies creation on the suppression of the diamagnetic behavior of SrTiO<sub>3</sub> compound*, J. Alloys Compd. 680 (2016), pp. 560–564.
- [22] M. Wang, G.L. Tan and Q. Zhang, *Multiferroic properties of nanocrystalline PbTiO<sub>3</sub> ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010), pp. 2151–2154.
- [23] A. Shigemi, T. Koyama and T. Wada, *First-principles studies of various crystallographic phases and neutral atomic vacancies in KNbO<sub>3</sub> and KTaO<sub>3</sub>*, Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys. 3 (2006), pp. 2862–2866.
- [24] E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk and R. Blinc, *Anion vacancy-driven magnetism in incipient ferroelectric SrTiO<sub>3</sub> and KTaO<sub>3</sub>*

*nanoparticles*, J. Appl. Phys. 094105 (2012), pp. 1–33.

- [25] D. Cao, M.-Q. Cai, W.-Y. Hu, P. Yu and H.-T. Huang, *Vacancy-induced magnetism in BaTiO<sub>3</sub>(001) thin films based on density functional theory*, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011), pp. 4738.
- [26] M. Ishii, D. Ohta, M. Uehara and Y. Kimishima, *Vacancy induced ferromagnetism in nano-BaTiO<sub>3</sub>*, Procedia Eng. 36 (2012), pp. 578–582.
- [27] F. Yang, K.J. Jin, H. Bin Lu, M. He, C. Wang, J. Wen et al., *Oxygen vacancy induced magnetism in BaTiO<sub>3</sub>- $\delta$  and Nb:BaTiO<sub>3</sub>- $\delta$  thin films*, Sci. China Physics, Mech. Astron. 53 (2010), pp. 852–855.
- [28] R.V.K. Mangalam, M. Chakrabarti, D. Sanyal, A. Chakrabati and A. Sundaresan, *Identifying defects in multiferroic nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> by positron annihilation techniques*, J. Phys. Condens. Matter 21 (2009), pp. 445902.
- [29] S. Qin, D. Liu, Z. Zuo, Y. Sang, X. Zhang, F. Zheng et al., *UV-Irradiation-Enhanced Ferromagnetism in BaTiO<sub>3</sub>*, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010), pp. 238–241.
- [30] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *First principle prediction of vacancy-induced magnetism in non-magnetic perovskite SrTiO<sub>3</sub>*, Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys. 371 (2007), pp. 155–159.
- [31] M. Djermouni, A. Zaoui, S. Kacimi and B. Bouhafs, *Vacancy defects in strontium titanate: Ab initio calculation*, Comput. Mater. Sci. 49 (2010), pp. 904–909.

- [32] S. Ray, P. Mahadevan, S. Mandal, S.R. Krishnakumar, C.S. Kuroda, T. Sasaki et al., *High temperature ferromagnetism in single crystalline dilute Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 77 (2008), pp. 1–6.
- [33] S. Zhang, D. Guo, M. Wang, M.S. Javed and C. Hu, *Magnetism in SrTiO<sub>3</sub> before and after UV irradiation*, Appl. Surf. Sci. 335 (2015), pp. 115–120.
- [34] E. Cao, Y. Zhang, H. Qin, L. Zhang and J. Hu, *Vacancy-induced magnetism in ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*, Phys. B Condens. Matter 410 (2013), pp. 68–73.
- [35] R.I. Eglitis, *Ab initio calculations of SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> (001), (011) and (111) surfaces as well as F centers, polarons, KTN solid solutions and Nb impurities therein*, Int. J. Mod. Phys. B 28 (2014), pp. 1430009.
- [36] M. Sokolov, R.I. Eglitis, S. Piskunov and Y.F. Zhukovskii, *Ab initio hybrid DFT calculations of BaTiO<sub>3</sub> bulk and BaO-terminated (001) surface F-centers*, Int. J. Mod. Phys. B (2017), pp. 1750251.
- [37] Q.L. Fang, J.M. Zhang and K.W. Xu, *Vacancy and doping driven ferromagnetism in BaTiO<sub>3</sub> perovskite*, Phys. B Condens. Matter 424 (2013), pp. 79–83.
- [38] Y. Zhang, J. Hu, E. Cao, L. Sun and H. Qin, *Vacancy induced magnetism in SrTiO<sub>3</sub>*, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012), pp. 1770–1775.
- [39] R. Bader, *A quantum theory of molecular structure and its applications*, Chem. Rev. 91 (1991), pp. 893–928.

- [40] R. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, 1994.
- [41] M. Yu and D.R. Trinkle, *Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration*, J. Chem. Phys. 134 (2011), pp. 1–8.
- [42] N. Bork, N. Bonanos, J. Rossmeisl and T. Vegge, *Ab initio charge analysis of pure and hydrogenated perovskites*, J. Appl. Phys. 109 (2011), pp. 033702.
- [43] Y. Zhang, J. Wang, M. Sahoo, T. Shimada and T. Kitamura, *Mechanical control of magnetism in oxygen deficient perovskite SrTiO<sub>3</sub>*, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015), pp. 27136–27144.
- [44] E. Koch, *Exchange Mechanisms*, in *Correlated Electrons: From Models to Materials*, Forschungszentrum Jülich GmbH Jülich, 2012, pp. 197–223.
- [45] J.B. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)] MnO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. 100 (1955), pp. 564–573.
- [46] W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman, *A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias*, J. Phys. Condens. Matter 21 (2009), pp. 084204.
- [47] E. Sanville, S.D. Kenny, R. Smith and G. Henkelman, *Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation*, J. Comput. Chem. 28 (2007), pp. 899–908.
- [48] S. Gudmundsdóttir, W. Tang, G. Henkelman, H. Jónsson and E. Skúlason, *Local density of states analysis using Bader decomposition for N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorbed on Pt(110)-(1 × 2) electrodes*, J. Chem. Phys. 137 (2012), pp.

164705.

- [49] E. Sk, *Bader Analysis: Calculating the Charge on Individual Atoms in Molecules & Crystals*, Molecules pp. 0–24.
- [50] D.D. Koelling, *Linearized form of the APW method*, J. Phys. Chem. Solids 33 (1972), pp. 1335–1338.
- [51] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. 77 (1996), pp. 3865–3868.
- [52] I. V Solovyev, P.H. Dederichs and V.I. Anisimov, *Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb*, Phys. Rev. B 50 (1994), pp. 16861–16871.
- [53] E.K. Al-Shakarchi and N.B. Mahmood, *Three Techniques Used to Produce BaTiO<sub>3</sub> Fine Powder*, J. Mod. Phys. 02 (2011), pp. 1420–1428.
- [54] V.M. Longo, M. das Graca Sampaio Costa, A. Zirpole Simoes, I.L.V. Rosa, C.O.P. Santos, J. Andres et al., *On the photoluminescence behavior of samarium-doped strontium titanate nanostructures under UV light. A structural and electronic understanding*, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010), pp. 7566–7579.
- [55] S.C. Abrahams, W.C. Hamilton and J.M. Reddy, *Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24°C*, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966), pp. 1013–1018.
- [56] S.S. Rao, Y.F. Lee, J.T. Prater, A.I. Smirnov and J. Narayan, *Laser annealing induced ferromagnetism in SrTiO<sub>3</sub> single crystal*, Appl. Phys.

Lett. 105 (2014), pp. 42403.

- [57] A. Lopez-Bezanilla, P. Ganesh and P.B. Littlewood, *Magnetism and metal-insulator transition in oxygen-deficient SrTiO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B 92 (2015), pp. 115112.
  
- [58] E. Céspedes, J. Garcia-Lopez, M. García-Hernández, A. De Andrés and C. Prieto, *Correlation between Mn oxidation state and magnetic behavior in Mn/ZnO multilayers prepared by sputtering*, J. Appl. Phys. 102 (2007), pp. 1–5.
  
- [59] C. Chen, F. Zeng, J.H. Li, P. Sheng, J.T. Luo, Y.C. Yang et al., *Strong d–d electron interaction inducing ferromagnetism in Mn-doped LiNbO<sub>3</sub>*, Thin Solid Films 520 (2011), pp. 764–768.

## Apéndices

### *A. Desplazamiento de capas*

Al realizar la simulación de los cálculos para obtener la Densidad de Estados y las propiedades del material, primeramente, el programa realiza una optimización de la estructura con la vacancia. Durante esta optimización, el programa (Wien2K o VASP) calcula un reacomodo de los átomos en la estructura permitiendo cierto grado de movimiento de los mismos de manera tal que el sistema alcance su estado de mínima energía. Una vez obtenido este estado se pueden calcular las propiedades electrónicas de la estructura.

En la Figura 29 se muestra la estructura utilizada; que es una supercelda  $ABO_3$  cúbica  $2 \times 2 \times 2$  creada a partir de la celda unitaria de grupo espacial Pm-3m que se usó en las Perovskitas BTO y STO. Los cálculos de simulación se realizaron creando vacancias en Oxígeno en distintas posiciones y se compararon los resultados. Las posiciones donde se creó la vacancia de Oxígeno se muestran en la Figura 29 con las etiquetas O1, O2 y O3.

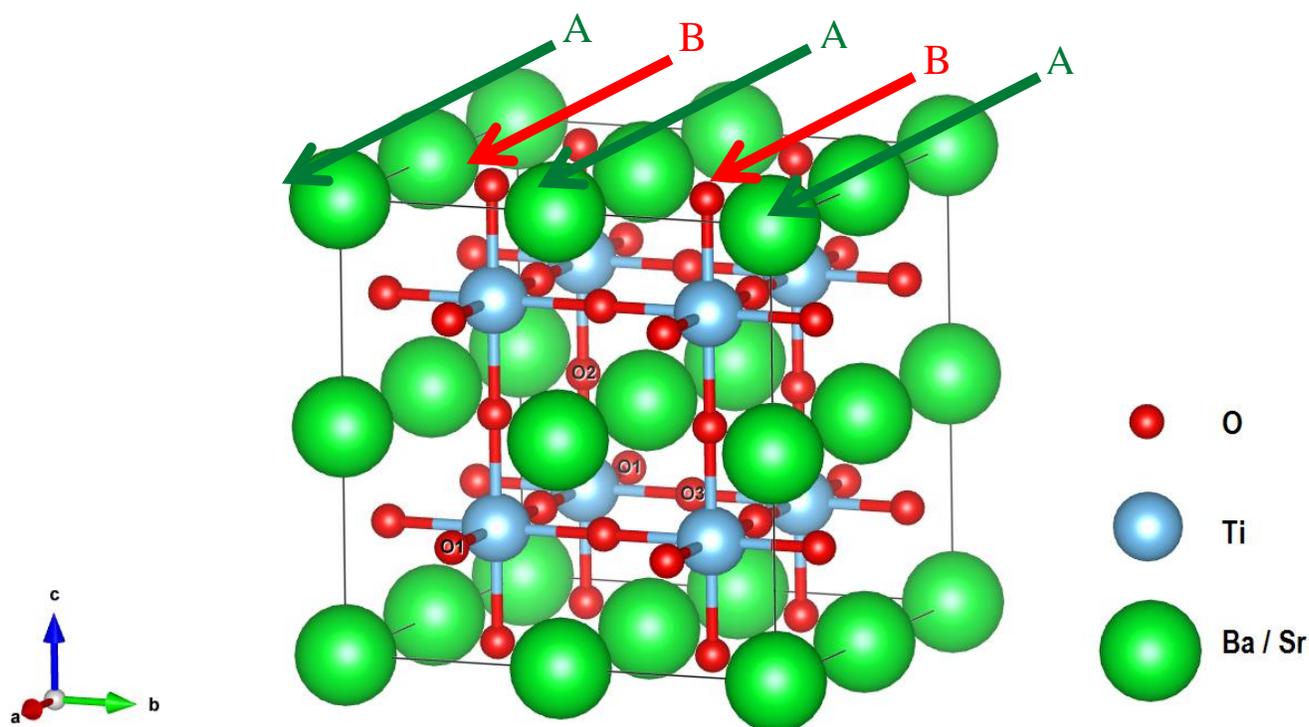


Figura 29 Estructura  $ABO_3$  cúbica con los planos A(BaO/SrO) y B(TiO). Las posiciones de las vacancias de Oxígeno están etiquetadas como O1, O2 y O3.

Esta estructura cúbica muestra un patrón de planos A/B/A, donde el plano A está conformado por BaO/SrO y B por TiO; por ser estructura cúbica, dichos planos se repiten en sus tres ejes (Figura 29). Los desplazamientos de la estructura optimizada se analizaron como desplazamientos de los planos A/B de las estructuras cristalinas.

## Vacancia O1

Dirección XY.- Las estructuras optimizadas con la vacancia O1 vistas en dirección XY (Figura 29) presentan un desplazamiento opuesto de los planos A y B en dirección y (Figura 30). El desplazamiento  $\Delta AY$  y  $\Delta BY$  es igual para las estructuras BTO y STO; y su patrón de desplazamiento se puede definir de la siguiente manera:

$$\Delta AY = A(-y) \quad (1)$$

$$\Delta BY = B(y) \quad (2)$$

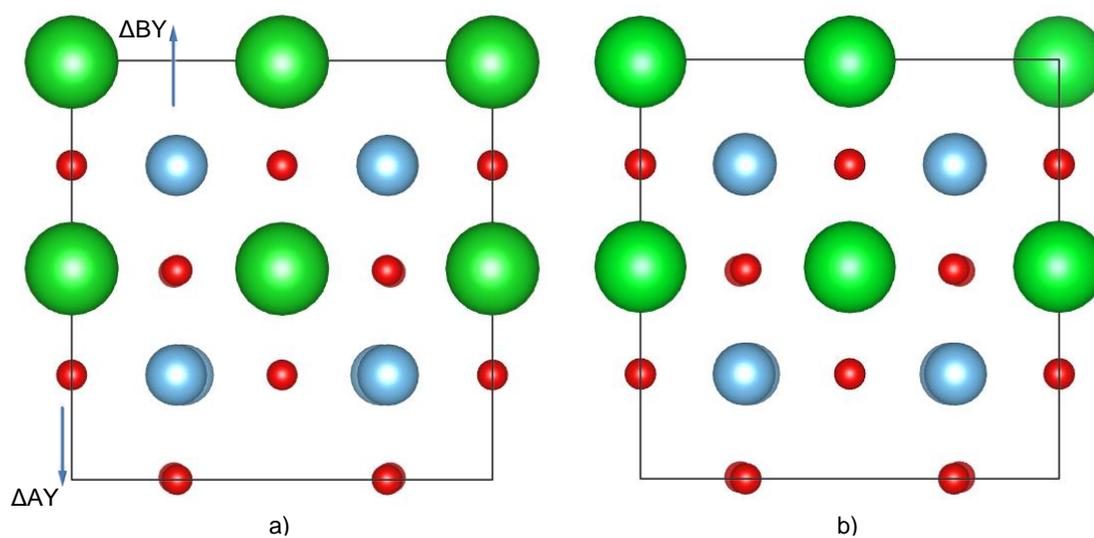


Figura 30 Desplazamientos en estructuras optimizadas con vacancia de Oxígeno en [0 4 4] vistas en la dirección XY. a) BTO, b) STO.

Las mismas estructuras, vistas desde la dirección XZ (Figura 29) presentan un desplazamiento opuesto de los planos A y B sobre el eje z (Figura 31. Dicho desplazamiento  $\Delta AZ$  y  $\Delta BZ$  es igual para ambas estructuras y su patrón de desplazamiento se describe de la siguiente manera:

$$\Delta AZ = A(-z) \quad (3)$$

$$\Delta BZ = B(z) \quad (4)$$

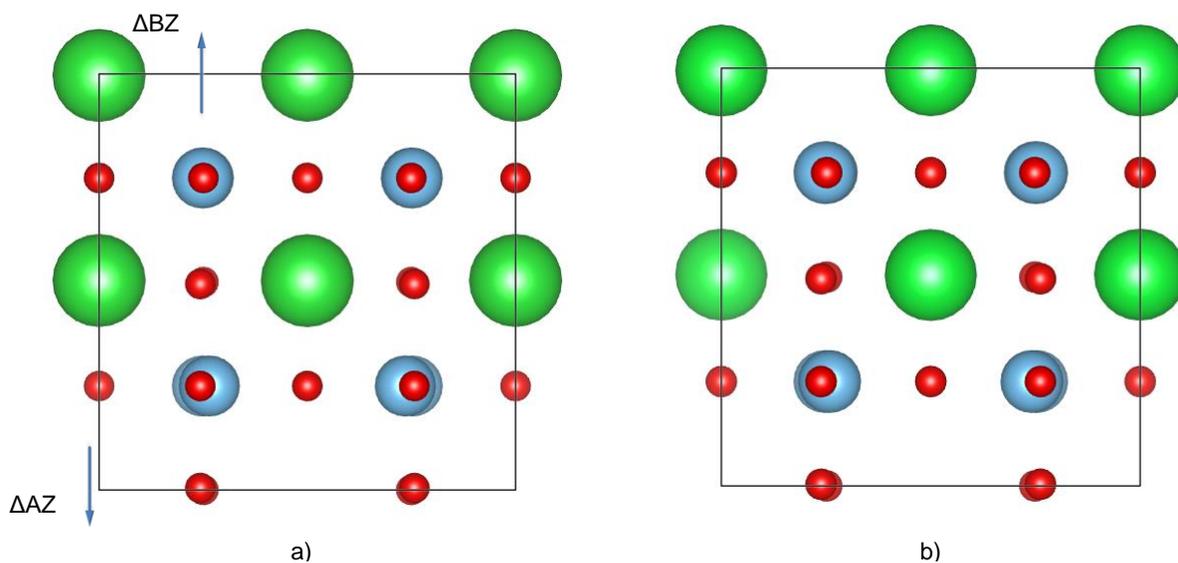


Figura 31 Estructura optimizada con vacancia de Oxígeno [0 4 4] vista en la dirección XZ

Las estructuras con la vacancia en [0 4 4] (O1) una vez optimizadas y vistas en la dirección YZ presentan un desplazamiento opuesto de los planos A y B, tal como se puede observar en la Figura 32. El desplazamiento  $\Delta A$  y  $\Delta B$  es igual para las estructuras y es en realidad la conjunción de los dos desplazamientos vistos anteriormente (en Y y en Z). Así, de (1) y (3) se obtiene:

$$\Delta A = -\Delta AY - \Delta AZ \quad (5)$$

y de (2) y (4)

$$\Delta B = \Delta BY + \Delta BZ \quad (6)$$

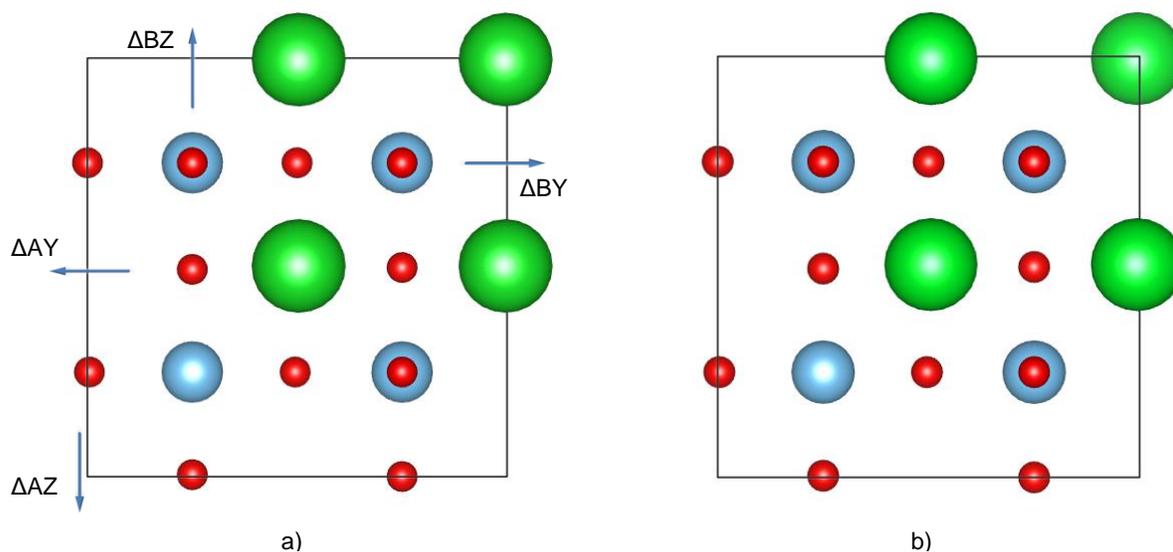


Figura 32 Estructura optimizada con vacancia de Oxígeno [0 4 4] vista en la dirección YZ

## Vacancia O2

Dirección XY.- Las estructuras optimizadas con la vacancia O2 vistas en la dirección XY presentan un desplazamiento opuesto de los planos A y B (Figura 33). El desplazamiento  $\Delta B$  es el mismo para ambas estructuras. Sin embargo, para  $\Delta A$  no es igual debido a un desplazamiento en Z que ocurre solo en las capas A del STO:

$$\Delta A_{(BTO)} = -\Delta AX - \Delta AY, \quad \Delta A_{(STO)} = -\Delta AX - \Delta AY + \Delta AZ \quad (7)$$

$$\Delta B = \Delta BX + \Delta BY \quad (8)$$

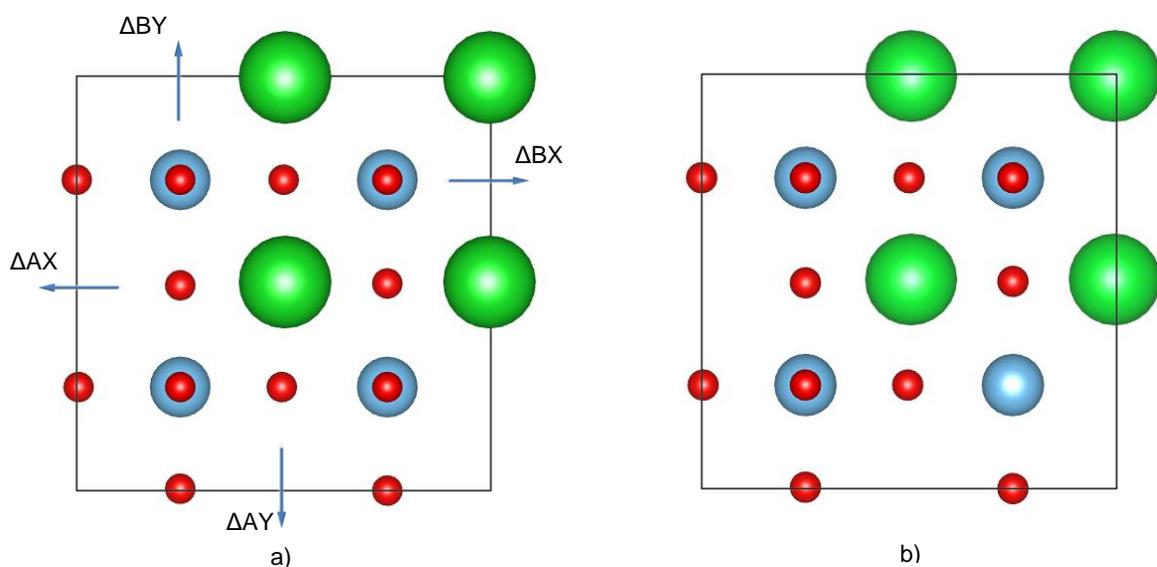


Figura 33 Estructuras optimizadas con vacancia O2 vistas en la dirección XY. a) BTO con los desplazamientos de red, b) STO.

Dirección XZ.- Sobre la dirección XZ, las estructuras con vacancia en O2 presentan un desplazamiento opuesto de los planos A y B (Figura 34). El desplazamiento  $\Delta AX$  y  $\Delta BX$  es igual para las dos estructuras. Los desplazamientos descritos en (9) y (10) son componentes descritos previamente en (7) y (8).

$$\Delta AX = A(-x) \quad , \quad \Delta AZ_{(STO)} = A(z) \quad (9)$$

$$\Delta BX = B(x) \quad (10)$$

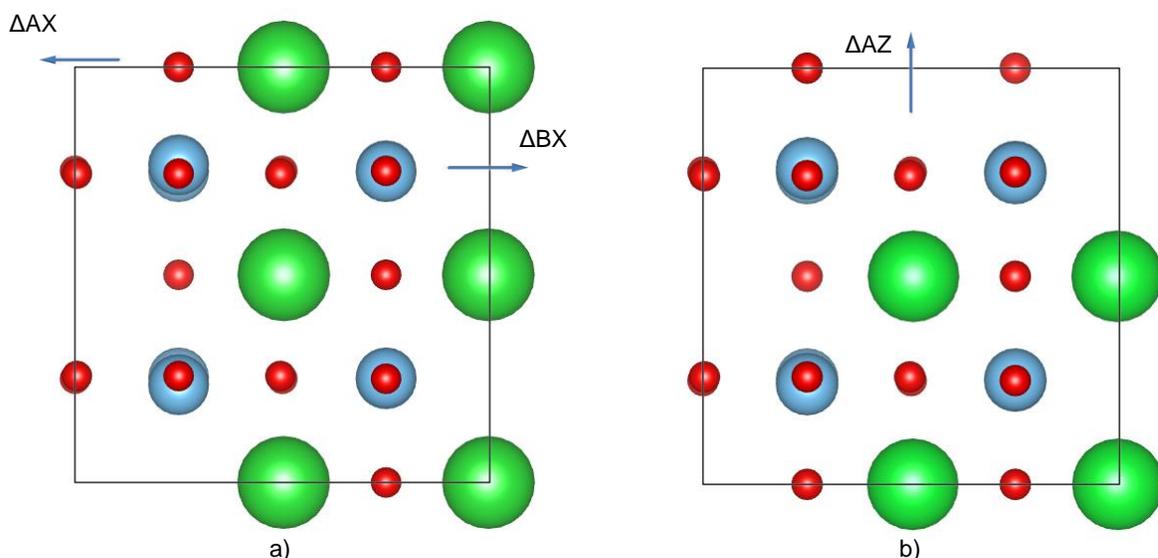


Figura 34 Estructuras optimizadas con vacancia O2 vistas en la dirección XY. a) BTO con los desplazamientos de red, b) STO.

Dirección YZ.- Las estructuras optimizadas con la vacancia O2 vistas en dirección YZ presentan un desplazamiento opuesto de los planos A y B (Figura 35). El desplazamiento  $\Delta AY$  y  $\Delta BY$  es igual para las dos estructuras y representa el segundo factor que compone a (7) y (8). Dicho desplazamiento se describe como :

$$\Delta AY = A(-y) \quad , \quad \Delta AZ_{(STO)} = A(z) \quad (11)$$

$$\Delta BY = B(y) \quad (12)$$

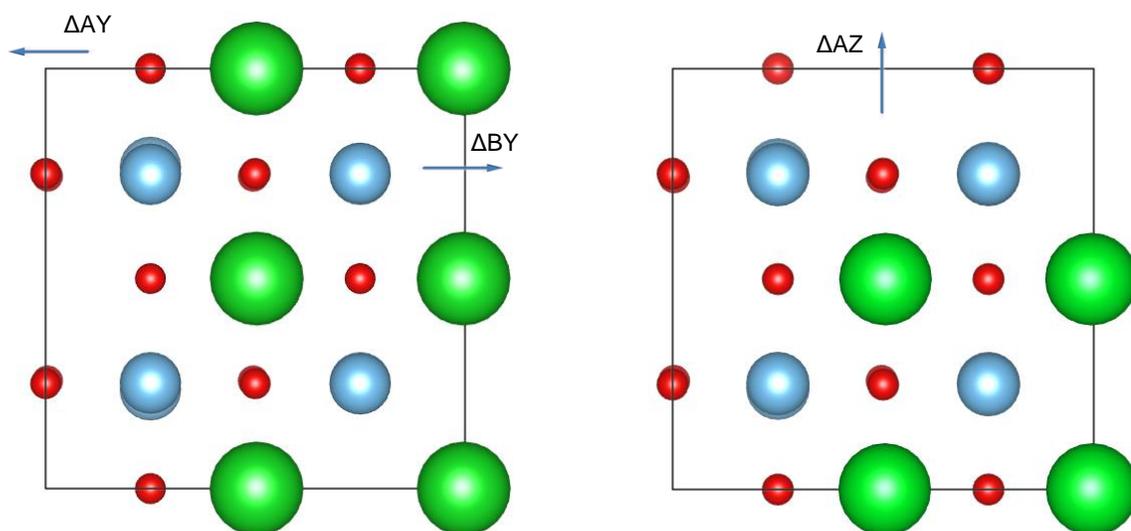


Figura 35 Estructuras optimizadas con vacancia O2 vistas en dirección YZ. a) BTO con los desplazamientos de red, b) STO.

## Vacancia O3

Dirección XY.- Las estructuras optimizadas con la vacancia de Oxígeno en la posición O3 vistas en la dirección XY presentan el mismo tipo de desplazamiento opuesto de los planos A y B, como se observa en la Figura 36 . El desplazamiento  $\Delta AX$  y  $\Delta BX$  es igual para ambas estructuras con patrón de desplazamiento descrito de la siguiente manera:

$$\Delta AX = A(-x) \quad (13)$$

$$\Delta BX = B(x) \quad (14)$$

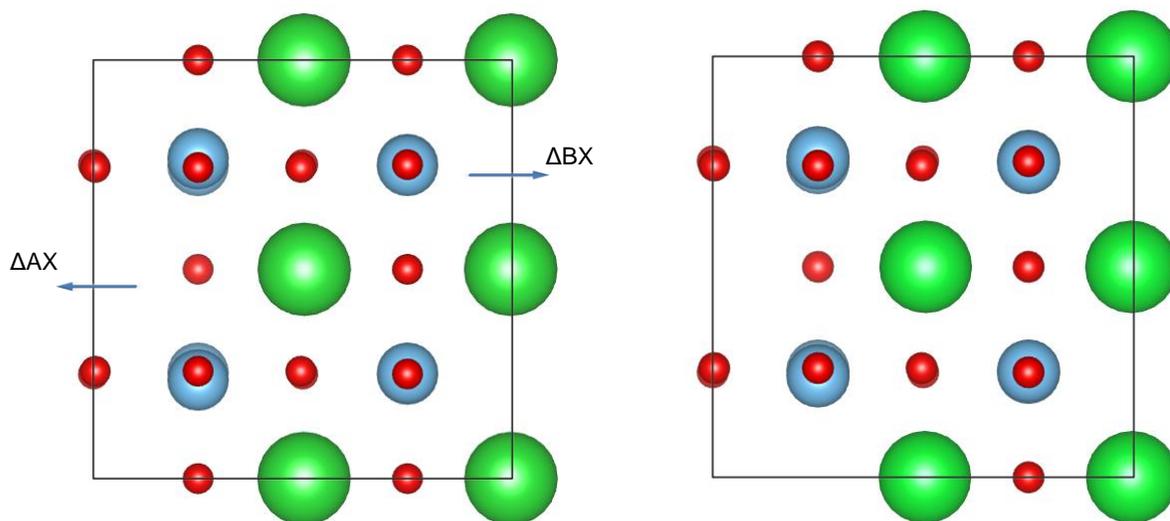


Figura 36 Estructuras optimizadas con vacancia O3 vistas en la dirección XY. a) BTO con los desplazamientos de red, b) STO.

Dirección XZ.- Vistas en la dirección XZ, las estructuras de vacancia O3 presentan un desplazamiento opuesto de los planos A y B (Figura 37). El desplazamiento  $\Delta A$  y  $\Delta B$  es igual para BTO y STO, con un patrón de desplazamiento que se describe de la siguiente manera:

$$\Delta A = -\Delta AX + \Delta AZ \quad (15)$$

$$\Delta B = \Delta BY - \Delta BZ \quad (16)$$

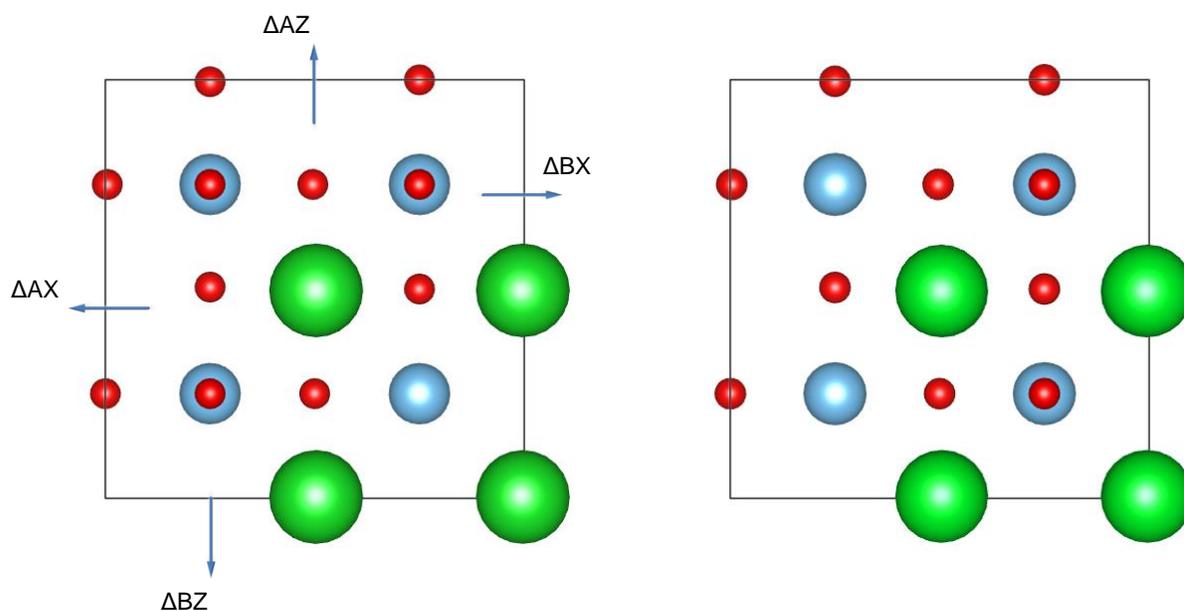


Figura 37 Estructuras optimizadas con vacancia O3 vistas en la dirección XZ. a) BTO con los desplazamientos de red, b) STO.

Dirección YZ.- Finalmente, sobre la dirección YZ, dichas estructuras presentan un desplazamiento opuesto de los planos A y B, tal como se puede observar en la Figura 38. El desplazamiento  $\Delta AZ$  y  $\Delta BZ$  es igual para las dos estructuras y su patrón de desplazamiento se describe así:

$$\Delta AZ = A(z) \quad (17)$$

$$\Delta BZ = B(-z) \quad (18)$$

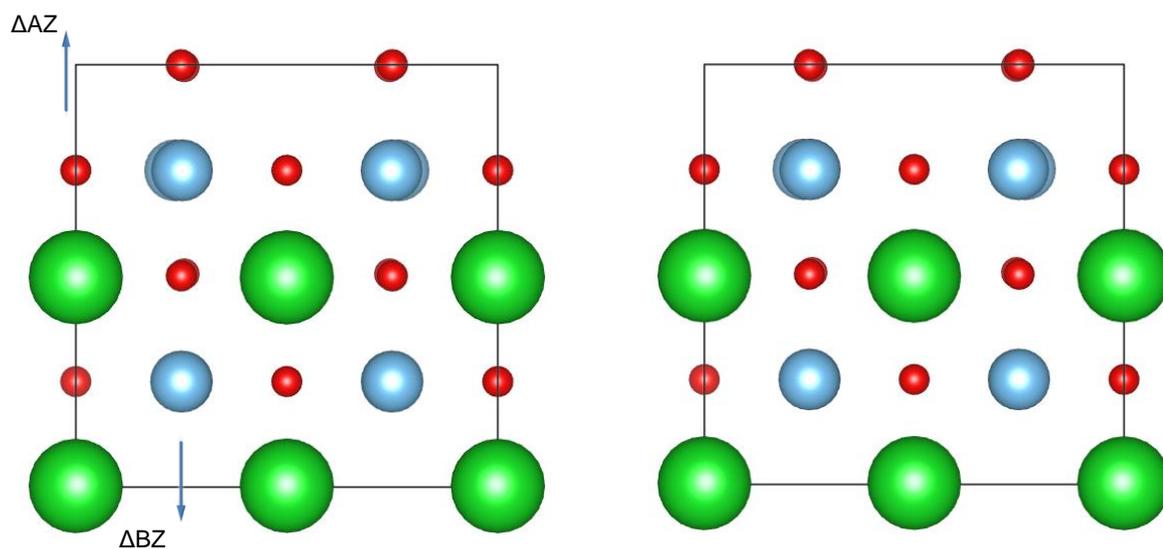


Figura 38 Estructuras optimizadas con vacancia O<sub>20</sub> vistas en la dirección YZ. a) BaTiO<sub>3</sub> con los desplazamientos de red, b) KTaO<sub>3</sub> y c) SrTiO<sub>3</sub>.

Con el fin de entender los efectos de las vacancias de Oxígeno en las estructuras  $ABO_3$ , se creó un código de programa en Matlab que nos permite visualizar los desplazamientos de los átomos después de que la vacancia de oxígeno es generada y la estructura es relajada hasta su estado de mínima energía. La Figura 39 muestra el desplazamiento vectorial relativo que sufren los distintos átomos de las estructuras  $ABO_3$  cuando se genera una vacancia en el Oxígeno localizado en  $[0\ 4\ 4]$ . Este tipo de gráfica permite comparar la magnitud relativa del desplazamiento de los átomos, esto es, los vectores de mayor dimensión representan mayor desplazamiento del átomo.

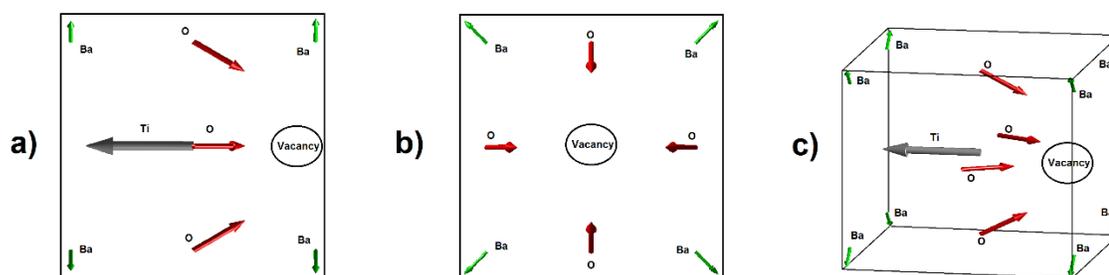


Figura 39 Desplazamiento vectorial relativo en estructuras  $ABO_3$  con vacancia de Oxígeno en  $[0\ 4\ 4]$ .

La Figura 2 muestra el desplazamiento de los átomos de la estructura optimizada (esferas traslucidas) respecto a su posición original (esferas solidas) del BaTiO<sub>3</sub> con vacancia de Oxígeno O1. Esta grafica nos permite identificar de forma visual cuales átomos se acercaron al intersticial y cuales se alejaron.

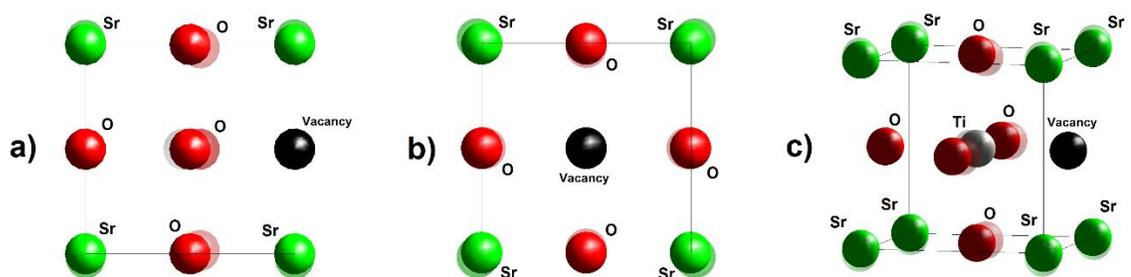


Figura 40 Desplazamiento de los átomos al generar la vacancia O1 en el BaTiO<sub>3</sub>.