

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Vitor Assunção Moreira Lima

Efeitos de interface e confinamento em heteroestruturas de YBCO/LSMO:
um estudo *ab initio*

BELO HORIZONTE
2022

Vitor Assunção Moreira Lima

**Efeitos de interface e confinamento em heteroestruturas de YBCO/LSMO:
um estudo *ab initio***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Walber Hugo de Brito

Belo Horizonte

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

L732e Lima, Vitor Assunção Moreira.
Efeitos de interface e confinamento em heteroestruturas de YBCO/LSMO: um estudo ab initio / Vitor Assunção Moreira Lima. – 2022.
146f., enc. : il.

Orientador: Walber Hugo de Brito.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 121-135.

1. Interfaces. 2. Cupratos supercondutores. 3. Óxidos de manganês.
4. Óxidos. 5. Estrutura Eletrônica. I. Título. II. Brito, Walber Hugo de.
III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.2 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada de **“Efeitos de interface e confinamento em heteroestruturas de YBCO/LSMO: um estudo ab initio”**, de autoria de **VITOR ASSUNÇÃO MOREIRA LIMA**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 09 de junho de 2022.

Belo Horizonte, 09 de junho de 2022.

Prof. Walber Hugo de Brito
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Profa. Maria Carolina de Oliveira Aguiar
Departamento de Física/UFMG

Profa. Cinthia Piamonteze
Paul Scherrer Institute/Suíça

Prof. Eduardo Bonini Guedes
Paul Scherrer Institute/Suíça



Documento assinado eletronicamente por **Cinthia Piamonteze, Usuária Externa**, em 09/06/2022, às 14:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Carolina de Oliveira Aguiar, Professora do Magistério Superior**, em 09/06/2022, às 14:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Walber Hugo de Brito, Professor do Magistério Superior**, em 09/06/2022, às 14:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Bonini Guedes, Usuário Externo**, em 10/06/2022, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1516095** e o código CRC **8D11DF4F**.

Referência: Processo nº 23072.233582/2022-84

SEI nº 1516095

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Professor Walber Hugo de Brito pela orientação, pelas discussões entusiasmadas sobre física, pelo conhecimento passado e pelos bons momentos de convivência, além de me permitir entender um pouco melhor sobre supercondutividade e sobre a física dos óxidos correlacionados. Também agradeço pelas discussões sobre o mundo, pelo exemplo, por confiar em mim e, como ele mesmo diz, sempre manter aceso o fogo da física.

Agradeço à Professora Maria Carolina de Oliveira Aguiar por me apresentar a física dos sistemas fortemente correlacionados e me acolher em seu laboratório durante o fim da graduação, sempre acessível e preocupada com a formação de seus alunos. Agradeço também à Professora Simone Silva Alexandre pelos momentos descontraídos nos encontros do grupo e pelas conversas pelos corredores. I would also like to thank Professor Milan Radovic for the experimental collaboration in our work.

Gostaria também de agradecer aos meus pais por toda a paciência e suporte durante o período da pandemia. À minha irmã pelo apoio e companheirismo desde sempre. Às minhas avós pela criação e carinho incondicional e ao meu falecido avô pelos momentos alegres em sua presença.

Aos meus amigos de infância Rodrigo Caldas (“Rogs”), Victor Fernandes (“Guducho”) e Vitor Teixeira (“França”) pelos bons momentos durante toda a minha vida. A meus amigos da graduação Lucas Soares (“Lucão”), Lucas Menicucci (“Meni”), Matheus (“De Léo”), Matheus Augusto (“Rasta”), Arthur Fernandes (“Tuba”) e Lucas Neris (“Kayds”), que renderam boas discussões sobre física e diversas gargalhadas pelos corredores do DF. Aos meus amigos da vida Rafael (“Tuzão”), Felipe (“Felpin”) e Jonas pelo convívio sempre alegre e descontraído.

Agradeço aos meus companheiros de laboratório Isaacão, Nathan, Flávio e Moallison, que estiveram comigo desde o início e compartilharam um pouco das suas vivências comigo, além de me ensinar muito sobre física e sobre a vida ao longo desses anos, coisas que levarei para sempre. Agradeço também aos que entraram

posteriormente no grupo: Henrique, Nayara, Gustavo e Jessé que, mesmo com o pouco tempo de convivência, compartilharam comigo a rotina diária no laboratório.

Agradeço ao PPG-FIS pelo suporte e às secretárias do colegiado Ana Luiza de Souza e Marília Pacheco Diniz por sempre estarem disponíveis e ajudarem nas partes burocráticas da pós-graduação, além de sempre responder meus *e-mails* com velocidade e clareza.

Por fim agradeço ao CENAPAD-SP, ao CESUP e ao LNCC-SDumont pelo suporte computacional. Ao CNPq, à FAPEMIG e à CAPES por todo o suporte financeiro e aos professores do Grupo de Estrutura Eletrônica Professor Hélio Chacham, Professor Ricardo Wagner Nunes e Professor Mario Sérgio Carvalho Mazzoni pela disponibilização do software VASP, fundamental para a realização do trabalho.

*“The ability to reduce everything to simple fundamental laws does not imply the
ability to start from those laws and reconstruct the universe“*

Philip W. Anderson

Resumo

Nesta dissertação investigamos teoricamente as propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas de heteroestruturas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)/ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO), de modo a tentar compreender as alterações nos estados do cobre e do manganês geradas pela presença da interface. Foram construídos dois tipos de heteroestrutura, compostas pelas duas possíveis terminações estequiométricas do YBCO na interface e, através de cálculos DFT e DFT+U, observamos que a metodologia DFT é mais adequada para a descrição do YBCO *bulk*, ao descrever corretamente a fase não magnética e a estrutura de bandas do material. O LSMO *bulk* é melhor descrito pela técnica DFT+U, que reproduz corretamente os momentos magnéticos nos manganeses próximos ao lantânio e o comportamento *half-metal*.

A presença do LSMO na interface, juntamente com o *strain* epitaxial gerado pelo substrato (SrTiO_3), diminui a distância entre os planos CuO_2 em $\approx 0.4\text{\AA}$ e aumenta a distância entre o cobre do plano e o oxigênio logo acima na estrutura (apical) em $\approx 0.3\text{\AA}$ na interface mais realista construída. Essas grandezas são relevantes para a supercondutividade, pois influenciam nos *hoppings* e na repulsão coulombiana no material, parâmetros que no modelo $p-d$ são os únicos cuja alteração afeta os valores de temperatura crítica nos cupratos.

Observamos uma indução de momentos magnéticos nos cobres do YBCO de $0.05\mu_B$ na interface mais realista terminada em plano, em concordância com o observado para experimentos de absorção de raio-X ($0.06\mu_B$ por cobre). A magnetização observada nos cobres é gerada por uma transferência de ≈ 0.1 elétrons do LSMO para o cobre, que decai ao se afastar da interface. Além da transferência de carga ocorre uma redução na densidade de estados projetada nos cobres próximo à energia de Fermi, que também decai ao se afastar da interface e pode estar conectada a transição metal-isolante observada na fase normal experimentalmente.

Palavras-chave: Fase normal, Cupratos, Manganitas, Interfaces, Magnetismo, DFT, DFT+U

Abstract

In this dissertation we have investigated theoretically the structural, magnetic and electronic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)/ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) heterostructures, aiming to understand the changes in the copper and manganese states caused by the presence of an interface. Two types of heterostructures were built, composed by the two possible stoichiometric terminations of YBCO at the interface and, through our DFT and DFT+U calculations, we've observed that DFT describes better the YBCO *bulk* properties, as it describes correctly the non-magnetic phase and the band structure of the material. The LSMO *bulk* is better described by DFT+U, that reproduces correctly the magnetic moments on the manganese near to the lanthanum and the half-metal behaviour.

The existence of the LSMO at the interface, together with the epitaxial strain induced by the substrate (SrTiO_3), reduces the distance between the CuO_2 planes in $\approx 0.4\text{\AA}$ and increases the distance between the plane's copper and the oxygen right above (apical) in $\approx 0.3\text{\AA}$ for the most realistic structure built. These distances are relevant for the superconducting state, because they change the material's hopping parameters and the Coulomb repulsion, the only ones that can affect the critical temperatures values in cuprates, according to the $p - d$ model.

We've observed an induction of magnetic moments in YBCO's copper atoms of $0.05\mu_B$ for the most realistic structure terminated in plane, according to the observed in X-ray absorption experiments ($0.06\mu_B/\text{Cu atom}$). The magnetization in coppers is caused by a charge transfer of ≈ 0.1 electrons to the atom, that decays as we go far from the interface. A reduction of the copper's projected density of states near the Fermi energy occurs too, decaying as we go far from the interface and possibly being connected to the metal-insulator transition observed experimentally in the normal phase.

Keywords: Normal phase, Cuprates, Manganites, Interfaces, Magnetism, DFT, DFT+U

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
2	CUPRATOS E SUAS HETEROESTRUTURAS	16
2.1	Evolução histórica da supercondutividade	16
2.1.1	Cupratos e outros supercondutores não-convencionais	19
2.2	Elementos Básicos dos óxidos de cobre	22
2.2.1	Diagrama de fases e propriedades eletrônicas	24
2.2.2	Estrutura cristalina e níveis Cu-3d	27
2.2.3	Estrutura eletrônica simplificada da fase normal	27
2.3	YBCO	30
2.4	LSMO	36
2.5	Heteroestruturas e filmes finos	39
2.5.1	Desafio experimental	39
2.6	A interface YBCO/LSMO	42
3	METODOLOGIA	47
3.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	48
3.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	48
3.1.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	49
3.1.3	<i>Ansatz</i> e as equações de Kohn-Sham	49
3.1.4	Teorema de Hellmann-Feynman	52
3.1.5	Aproximações para o potencial de troca e correlação	54
3.1.5.1	Aproximação da Densidade de Local (LDA)	54
3.1.5.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	56
3.1.6	Pseudopotenciais	57
3.1.6.1	Base PW	59
3.1.6.2	Pseudopotenciais PAW	60
3.2	O método DFT+U	62
3.2.1	A LSDA+U proposta por Lichtenstain	65

4	RESULTADOS	67
4.1	<i>Bulks</i>	67
4.1.1	LSMO	68
4.1.1.1	Principais resultados para o LSMO	73
4.1.2	YBCO	74
4.1.2.1	Principais resultados para o YBCO	79
4.2	Heteroestruturas	80
4.2.1	Efeito do <i>strain</i> epitaxial	83
4.2.1.1	Principais resultados associados ao <i>strain</i> epitaxial	87
4.2.2	Efeitos estruturais importantes	87
4.2.2.1	Principais resultados associados à estrutura cristalina das interfaces	91
4.2.3	Transferência de carga	92
4.2.3.1	Principais resultados associados à transferência de carga	95
4.2.4	Acoplamento magnético	95
4.2.4.1	Possíveis acoplamentos na interface segundo as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson	97
4.2.4.2	Interface com as cadeias	98
4.2.4.3	Interface com os planos	102
4.2.4.4	Magnetização dentro do plano de cobre e <i>dead layer</i> do LSMO	105
4.2.4.5	Principais resultados associados ao magnetismo nas interfaces	106
4.2.5	Estados eletrônicos Cu-3 <i>d</i>	108
4.2.5.1	Principais resultados associados aos estados eletrônicos do cobre	115
4.2.6	Possíveis consequências para a supercondutividade	116
5	CONCLUSÃO	119
	REFERÊNCIAS	122
	APÊNDICES	137
	APÊNDICE A – SUPERCONDUTIVIDADE NÃO CONVEN- CIONAL	138

	APÊNDICE B – DISTORÇÃO JAHN-TELLER	142
	APÊNDICE C – PROVA DOS TEOREMAS DE HOHENBERG- KOHN E DE HELLMANN-FEYNMAN . .	144
C.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	144
C.2	Teorema de Hellmann-Feynman	146

1 Introdução

A compreensão das propriedades dos materiais é fundamentalmente associada a uma descrição, utilizando a mecânica quântica, de um sistema de núcleos e elétrons interagentes. Esse problema pode ser simplificado ao se reduzir o problema de muitos corpos a um problema de várias partículas independentes na presença de um campo efetivo. Dessa forma as energias dos elétrons nos materiais podem ser representados por bandas de energia, associadas a elétrons independentes em uma rede periódica (cristal) ^[1]. Essa representação em elétrons não interagentes é eficiente para a descrição de sistemas onde a interação eletrônica é muito menor que a energia cinética dos elétrons, como em metais simples, semicondutores e isolantes de bandas. Porém, nos sistemas onde a interação é pelo menos da ordem da energia cinética, essa interpretação de elétrons livres falha, ^{[2], [3]} não podendo descrever corretamente diversas propriedades que surgem da interação. Alguns exemplos de propriedades associadas a correlação eletrônica são algumas fases magnéticas, supercondutividade não convencional e transições metal-isolante por meio da localização eletrônica.

A teoria do funcional da densidade (DFT), assim como outros métodos computacionais que partem do problema de elétrons (ou *quasi*-elétrons) fracamente interagentes (não interagentes), é amplamente utilizada nos dias atuais como uma tentativa de simular numericamente as propriedades físicas dos materiais, permitindo também modelar e propor novos materiais com propriedades desejadas para diversas aplicações. Para materiais onde a interação elétron-elétron passa a ser fundamental para a descrição das propriedades é necessária a adição de efeitos de correlação eletrônica nessas metodologias. Uma abordagem simples que inclui uma repulsão coulombiana estática (independente da frequência) e local (independente do momento) é feita pela DFT+U ^[4] que, a partir do modelo de Hubbard, assume uma energia de dupla ocupação U em alguns orbitais que acredita-se serem fortemente dependentes da interação (geralmente orbitais d e f , que são mais localizados). Dessa forma o *gap* em isolantes de Mott ^[5] pode ser descrito, assim como fases magnéticas correlacionadas.

O estudo das heteroestruturas compostas por interfaces entre dois materiais é uma área bastante explorada atualmente, com a interface atuando como uma quebra de simetria no filme fino (ou *bulk*) e fazendo com que as camadas mais próximas à interface vejam um ambiente diferente das camadas mais internas, podendo ser influenciadas pelo material que está acima (ou abaixo), alterando suas propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais. Recentemente diversas novas descobertas na física de interfaces estão sendo feitas devido ao desenvolvimento dos métodos de crescimento de filmes finos, como a deposição por laser pulsado (PLD) e a epitaxia de feixe molecular (MBE), além do desenvolvimento de medidas espectroscópicas cada vez mais precisas em experimentos de espectroscopia de fotoemissão resolvida no ângulo (ARPES) e em experimentos de absorção de raios-X (XAS). Esses avanços abriram novas fronteiras para o estudo de interfaces, podendo agora serem estudadas interfaces entre materiais mais complexos e estudar os efeitos de dimensionalidade desses materiais ao se construir interfaces entre seus filmes finos.

As heteroestruturas contendo interfaces entre materiais fortemente correlacionados (*e. g.* interfaces entre óxidos de metais de transição distintos) podem dar origem a propriedades emergentes, ou seja, propriedades que não são observadas para os materiais *bulk*. Essas propriedades são um efeito intrínseco da existência da interface entre os materiais, como a presença de uma fase metálica na interface entre dois isolantes^[6] e a formação de fases magnéticas na interface entre materiais não magnéticos^[7]. Experimentalmente, é conhecido que as propriedades das interfaces entre óxidos correlacionados ganham novos graus de liberdade, pois pode-se alterar os constituintes das interfaces, assim como suas espessuras, suas terminações estequiométricas e o substrato sobre a qual são construídas. Nessa dissertação utilizamos as metodologias DFT e DFT+U para estudar os efeitos causados nos estados dos cobres pela presença da interface entre o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) para $\delta = 0$ e o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) para $x = 1/3$.

O YBCO é um óxido de cobre supercondutor que apresenta $T_c \approx 90\text{K}$ para $\delta = 0$ ^[8], obtido ao se dopar a fase isolante correlacionada, que apresenta ordenamento antiferromagnético (AFM) entre os cobres e ocorre para $\delta = 1$,^[9] adicionando oxigênios no material. Essa dopagem com oxigênios faz com que o material sofra

uma transição isolante-metal e uma transição de uma fase AFM para uma fase não magnética. O LSMO é um óxido de manganês ferromagnético (FM) para $x = 1/3$ ^[10], apresentando uma fase *half-metal*¹ com forte polarização de spin no manganês. Essa fase é obtida ao se dopar o isolante de Mott AFM LMO ($x = 0$) ^[11] com estrôncios, alterando o acoplamento magnético no material devido à mudança na ocupação dos manganeses, causando uma transição isolante-*half-metal* e uma transição AFM-FM. Para interfaces entre o YBCO ($\delta = 1$) e o LSMO ($x = 1/3$) já foi reportado experimentalmente que momentos magnéticos são observados no cobre ^[12], além da presença de uma *dead layer*² ^[13] nas camadas do LSMO mais próximas ao YBCO, que está associada a um momento magnético total nulo nas primeiras camadas. Também é reportada uma transferência de elétrons do LSMO para o YBCO ^[14] e uma supressão da fase supercondutora no YBCO ao se controlar a espessura tanto do filme de YBCO quando do filme de LSMO ^[15].

A dissertação está organizada da forma:

- O Capítulo 2 é dedicado a um breve resumo sobre a evolução histórica dos materiais supercondutores, uma discussão sobre as propriedades gerais dos cupratos e uma descrição dos principais resultados teóricos e experimentais para o YBCO *bulk* e o LSMO *bulk*, assim como para a interface YBCO/LSMO.
- O Capítulo 3 é dedicado aos métodos teóricos utilizados, descrevendo de maneira geral a DFT e as aproximações posteriores a ela utilizadas, assim como a motivação para a criação da DFT+U e sua formulação proposta por A. Lichtenstein ^[16].
- No Capítulo 4 estão contidos os resultados do trabalho, com foco nas propriedades magnéticas, estruturais e eletrônicas nas diferentes interfaces YBCO/LSMO estudadas, assim como para o YBCO *bulk* e LSMO *bulk*.

No fim dessa dissertação serão apresentadas nossas conclusões gerais.

¹ O comportamento *half-metal* está associado a sistemas que conduzem apenas em um canal de spin, pois é mais desvantajoso ocupar estados semi-preenchidos com um elétron de spin oposto do que ocupar um orbital vazio mais externo com um elétron de spin paralelo aos demais.

² A *dead layer* em heteroestruturas está associada a presença de um acoplamento AFM entre as camadas mais próximas à interface, de forma que o momento magnético efetivo próximo à interface seja praticamente nulo.

2 Cupratos e suas heteroestruturas

2.1 Evolução histórica da supercondutividade

A supercondutividade foi descoberta em 1911 por Heike Onnes^[17] ao resfriar o mercúrio (Hg) com o auxílio do hélio (He) líquido a uma temperatura de $\sim 4K$, obtendo o comportamento para a resistividade elétrica ilustrado na figura 1. Essa temperatura, denominada temperatura crítica (T_c) para a fase supercondutora, indica o ponto onde sua resistividade passa a ser nula e a corrente elétrica flui sem perda de energia.

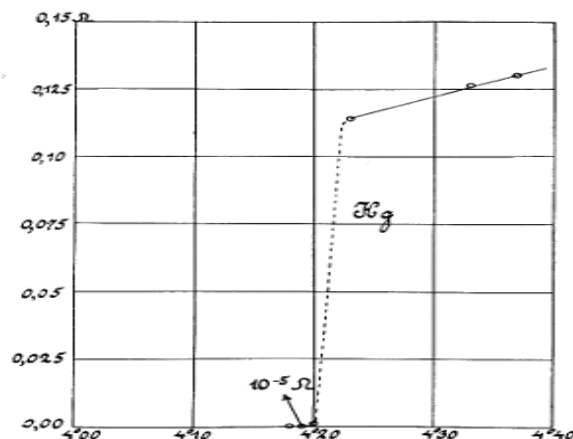


Figura 1 – Gráfico da resistividade (eixo y) do mercúrio com relação à temperatura T em mk (eixo x) obtido por Onnes em 1911. Fonte: [17].

Após a descoberta do fenômeno da supercondutividade, dois grandes objetivos do seu estudo passaram a ser: **(i)** explicar o mecanismo físico responsável pela ausência de resistividade e **(ii)** encontrar materiais que apresentem valores maiores de T_c , como indicado na figura 2, que apresenta a evolução histórica dos valores de T_c baseada em alguns compostos supercondutores de cada família. Onnes, em 1913, encontrou valores de T_c de 6K para o chumbo (Pb) e 4K para o estanho (Sn)^[18]. Em 1930 Walther Meissner obteve valores de $T_c \approx 10K$ ^[19] para o nióbio (Nb) e em 1933 John Allen descobre supercondutividade no NbC a $\approx 10.3K$ ^[20].

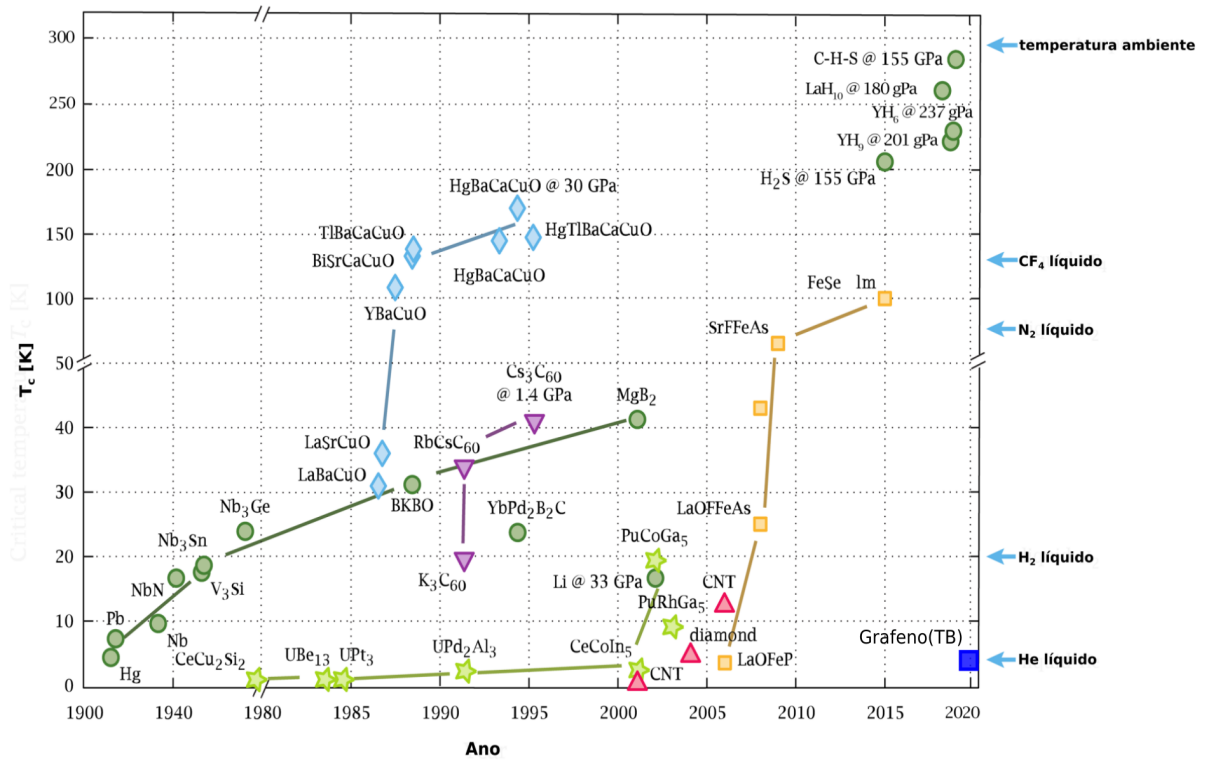


Figura 2 – Diagrama da evolução histórica do aumento da temperatura crítica T_c para diferentes famílias de materiais supercondutores. BCS: esferas verdes; férmions pesados (exceto UTe_2): estrelas verdes; alótropos do carbono (exceto a bicamada de grafeno que está representada pelo quadrado azul): triângulos vermelhos; compostos de fulereno: triângulos roxos; ferropnictídeos: quadrados laranjas; cupratos: losangos azuis. Fonte: [21].

Após a descoberta da supercondutividade no NbC, em 1952 Rögener observou $T_c \approx 16K$ [22] no NbN. No ano seguinte, Bernd Matthias obteve $T_c \approx 17K$ [22] para o composto $NbC_{0.3}N_{0.7}$. No início de 1954, George Hardy e John Hulm encontraram supercondutividade a $\approx 17K$ [23] no composto de vanádio V_3Si , dando início ao estudo dos chamados supercondutores A15 (estrutura A_3B) e, no final do mesmo ano, Matthias *et al.* observaram $T_c \approx 18K$ no NbSn, ultrapassando os outros valores de T_c reportados até aquele momento.

Em 1957, baseado nos resultados obtidos até então para os materiais supercon-

dutores, Matthias propôs um conjunto de regras (regras de Matthias ^[24]) para a obtenção de materiais supercondutores. Essas regras empíricas são, na verdade, um conjunto de características que um material deveria apresentar para a obtenção de valores maiores de T_c .¹

Também em 1957 foi proposta por John Bardeen, Leon Cooper e John Robert Schrieffer a teoria BCS ^[25], que é a teoria microscópica para a supercondutividade nos sistemas citados acima. Posteriormente, nos anos 60, Gerasim Eliashberg ^[26] apresentou uma formulação da teoria BCS para o caso de um forte acoplamento elétron-fônon, dando origem à teoria BCS-Eliashberg ^[26]. Descobriu-se então que em todos esses materiais a interação elétron-fônon é o mecanismo principal para a formação da fase supercondutora, e que, em baixas temperaturas, ela faz surgir uma atração efetiva entre pares de elétrons. Esses pares foram denominados pares de Cooper e sua condensação dá origem à fase supercondutora BCS (supercondutores convencionais). Nessa teoria o *gap* supercondutor Δ , que é o parâmetro de ordem da fase, se conecta com a densidade de estados da fase normal no nível de Fermi, $g(E_f)$, por meio da relação ^[27]

$$|\Delta| = 2\hbar\omega_D e^{-1/\lambda}, \text{ onde } \lambda = |g_{eff}|^2 g(E_f), \quad (2.1)$$

com $\hbar$ sendo a constante de Planck reduzida, ω_D sendo a frequência de Debye do material e λ sendo a constante de acoplamento elétron-fônon, que é proporcional ao quadrado da interação efetiva g_{eff} considerada na teoria. Dada a teoria BCS, compreendeu-se que as regras de Matthias levam a materiais com uma alta densidade de estados no nível de Fermi E_f , aumentando o número de elétrons que podem entrar na fase supercondutora e torna a interação atrativa mais forte, favorecendo o aparecimento da supercondutividade.

¹ De acordo com as regras de Matthias, para um material ser supercondutor a temperaturas mais altas era necessário que: **1.** O número de elétrons de valência por átomo n_{val} deveria ser $2 \leq n_{val} \leq 8$; **2.** Metais de transição são os melhores; **3.** Há uma relação qualitativa entre n_{val} e o valor de T_c ; **4.** Para compostos a estrutura cúbica de corpo centrado (b.c.c) é a melhor; **5.** Instabilidades nas estruturas podem levar a altos valores de T_c ; **6.** Ordenamentos magnéticos vão contra a presença de supercondutividade.

2.1.1 Cupratos e outros supercondutores não-convencionais

Como pode ser visto na figura 2, até meados dos anos 80 os materiais com maiores valores de T_c eram, em sua maioria, os compostos A15. Porém, Johannes Bednorz, ao estudar a ferroeletricidade no semicondutor SrTiO_3 ,^[28] identificou uma fase supercondutora inesperada no material a $\approx 0.7K$, o que o deixou bastante intrigado e o levou a, em 1983, se juntar a Karl Müller, para estudar óxidos que poderiam ser supercondutores. Esses estudos culminaram, em 1986, na descoberta de um supercondutor com $T_c \sim 30K$: o composto $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ ^[29]. Isso deu início ao estudo dos cupratos, um dos tipos de supercondutores ditos não-convencionais (não explicados pela teoria BCS) e suas características, assim como suas diferenças em relação aos descritos pela teoria BCS, estão indicadas no Apêndice A. Ainda em 1986 outros cupratos foram estudados e percebeu-se uma grande dependência de T_c com a pressão como, por exemplo, a mudança de T_c indo de $\approx 30K$ à pressão ambiente e chegando a $\approx 50K$ ao se aumentar a pressão no composto LaSrCuO ^[30], como o indicado na figura 3.

A influência da pressão no aumento de T_c levou Maw-Kuen Wu *et al.*^[8] à aplicação de uma pressão química ao substituir o lantânio (La) por um átomo mais leve, o ítrio (Y), obtendo assim, em 1987, o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Y123 ou YBCO). Nesses sistemas o aumento da pressão pode levar a uma acentuação da distorção Jahn-Teller^[31] (Apêndice B), o que está associado a temperaturas críticas mais altas, sendo obtidos para o YBCO valores de T_c entre 80K e 90K. O material foi o primeiro supercondutor com temperatura crítica acima da temperatura do nitrogênio líquido (77K) e, tanto sua estrutura eletrônica, quanto a de suas heteroestruturas, são o foco do nosso estudo. As características do YBCO, assim como um panorama geral sobre as propriedades eletrônicas e estruturais dos cupratos, serão detalhadas na seção 2.2.

Em 1988, Hiroshi Maeda *et al.*^[32] e Ching-wu Chu *et al.*^[33] obtiveram $T_c \sim 110K$ no material $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ (Bi2212 ou BSCCO). Ambos os trabalhos foram realizados para tentar obter supercondutividade em sistemas sem terras raras, o que tornaria mais barato o custo de produção do material e possibilitaria uma maior aplicação industrial. Esse composto apresenta uma estrutura distinta de seus dois predecessores (La214 e Y123) devido ao fato que planos Bi-O_2 estão presentes

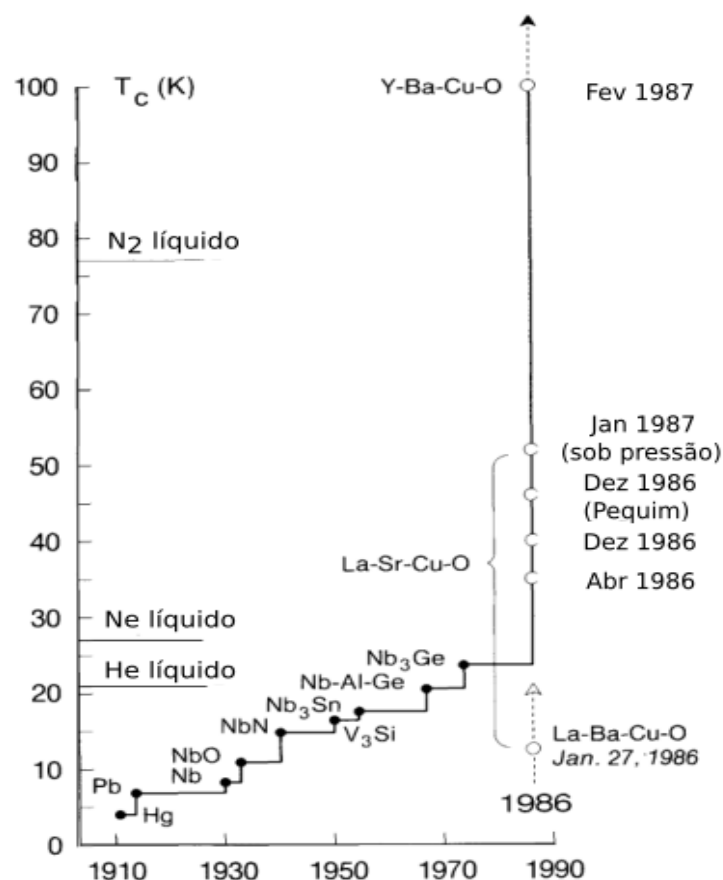


Figura 3 – Evolução temporal dos materiais com maior valor de temperatura crítica T_c até 1987. Fonte: [28]

em posições cristalográficas análogas as do plano Cu-O₂, componente fundamental da estrutura dos cupratos (como ilustrado na figura 4 e detalhado na seção 2.2).

Ainda em 1988, um novo avanço foi feito por Zhengzhi Sheng *et al.* [34] que, ao substituir bismuto (Bi) por tálio (Tl), deu origem ao composto Tl₂Ba₂CaCu₂O_{8-δ} (Tl2212 ou TBCCO) com $T_c \approx 120K$. Em 1993, Andreas Schilling *et al.* [35], encontrou valores de $T_c \approx 130K$ para o composto a base de mercúrio HgBa₂Ca₂Cu₃O_{1+x} (HBCCO), sendo o HBCCO o cuprato com o maior valor de T_c registrado até hoje, além de ser o supercondutor com o maior valor de T_c à pressão ambiente.

Além dos cupratos, existem outros grupos de supercondutores que não são descritos corretamente pela teoria BCS, ou seja, também são não-convencionais.

Por exemplo, têm-se os supercondutores a base de ferro (Fe), os supercondutores de elétrons f e os supercondutores baseados em alótropos do carbono.

A supercondutividade em compostos a base de ferro foi descoberta em 2006, por Hideo Hosono *et al.* [36], no composto LaOFeP, que apresenta $T_c \approx 3.2K$. Os ferropnictídeos, como também são conhecidos, possuem camadas condutoras compostas de ferro e um material da família do nitrogênio (pnictídeo), como o indicado na figura 4.a). A supercondutividade nesses materiais ocorre nos planos onde estão os Fe, mas se difere dos cupratos por sua fase normal metálica (fase que precede a fase supercondutora $T > T_c$) apresentar grande influência do acoplamento Hund [37].

O primeiro supercondutor com elétrons f , o CeCu₂Si₂ [38] (cuja estrutura cristalina está indicada na figura 4.b)), foi descoberto em 1979 e também foi o primeiro supercondutor não-convencional encontrado, possuindo $T_c \approx 0.6K$. Posteriormente, fases supercondutoras foram observadas em compostos de Urânio, *e.g.* UBe₁₃ [39], e em compostos com plutônio, *e.g.* PuCoGa₅ [40], que possui o maior valor de T_c para essa família ($T_c \approx 18.5K$).

A supercondutividade nos alótropos do carbono (nanotubos, diamante e fulereno) aparece em $\approx 1K$ [41] para os nanotubos e a $\approx 4K$ [42] para o diamante. Nos compostos de fulereno (K₃C₆₀) a fase supercondutora surge a $T_c \approx 18K$ [43]. Nesses materiais a interação elétron-fônon é fundamental para a descrição da fase supercondutora, mas devido às fortes distorções estruturais (Jahn-Teller) [43] nos compostos, ainda está em aberto se a teoria BCS e suas extensões são suficientes para descrever essa fase.

É importante ressaltar que os materiais a base de ferro, com elétrons f e cupratos se assemelham por apresentarem estruturas bidimensionais no cristal, resultando em uma estrutura eletrônica anisotrópica. As estruturas cristalinas para essas famílias de supercondutores não-convencionais estão ilustradas na figura 4. Nos cupratos as estruturas bidimensionais são os planos Cu-O₂, nos ferropnictídeos os planos Fe-N (pnictídio) e nos supercondutores de elétrons f têm-se planos de materiais da família do lantânio (La) ou actínio (Ac). Essas estruturas fornecem os estados eletrônicos que darão origem à fase supercondutora, enquanto as outras

componentes funcionam como reservatórios de carga, além de influenciar tanto a estrutura do cristal quanto a geometria dos planos.

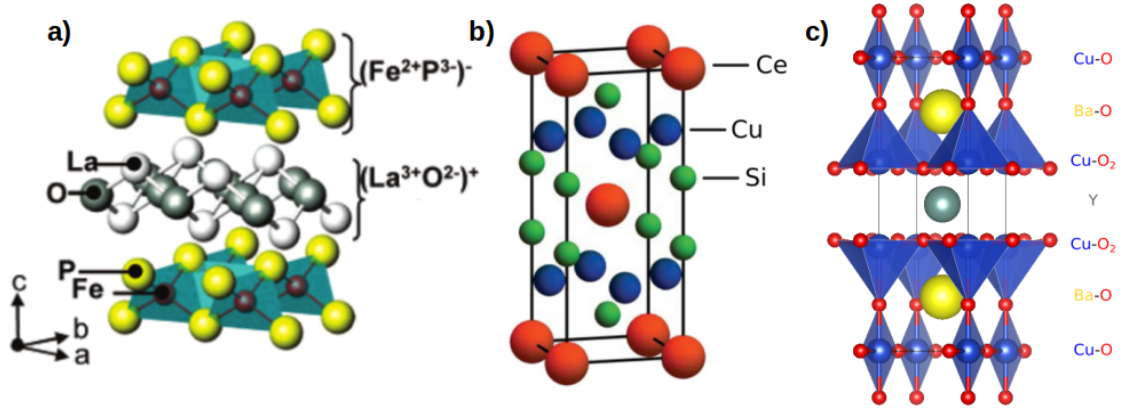


Figura 4 – Estruturas cristalinas para o a) LaOFeP, b) CeCuSi₂ e c) YBa₂Cu₃O₇. Fontes: [36], [44], [45].

A busca por novos materiais supercondutores continua intensa, com várias descobertas nos últimos anos, incluindo a descoberta de $T_c \approx 280\text{K}$ [46] no composto orgânico $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4 + \text{H}_2(\text{C-S-H})$ em pressões altíssimas (270GPa) em 2020, a descoberta de supercondutividade a 1.7K em 2018 na bicamada de grafeno rotacionado (*twisted bilayer* ou TB) no chamado 'ângulo mágico' [47] e a descoberta de supercondutividade no sistema de elétrons f UTe_2 a 1.65K [48] em 2019. Acredita-se que a supercondutividade no C-S-H e no grafeno TB seja do tipo BCS, [47], [46] enquanto o UTe_2 é um supercondutor não convencional.

2.2 Elementos Básicos dos óxidos de cobre

Como descrito na seção anterior, os cupratos foram descobertos em 1986 por Bednorz e Müller ao estudarem o $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ (LBCO). Até hoje esses materiais são de grande interesse por seu rico diagrama de fases e pela possibilidade de descoberta de novas propriedades físicas ao se estudar filmes finos de cupratos, assim como suas heteroestruturas. Esta seção consiste em uma descrição dos elementos básicos dos óxidos de cobre.

Os cupratos podem apresentar diversas fases em seu diagrama, com algumas delas presentes na figura 5.a). A sua estrutura eletrônica, em geral, é dominada pelos orbitais associados aos cobres e oxigênios dos planos Cu-O₂ (*inset*). A dispersão eletrônica qualitativa desses orbitais, na fase normal, está indicada na figura 5.b), ao longo dos caminhos de alta simetria indicados em azul na figura indicada na figura 5.c), que mostra a superfície de Fermi na primeira zona de Brillouin. As características indicadas na figura 5 serão o ponto principal de discussão nesta seção, assim como a conexão entre essas características e as diferentes fases do diagrama.

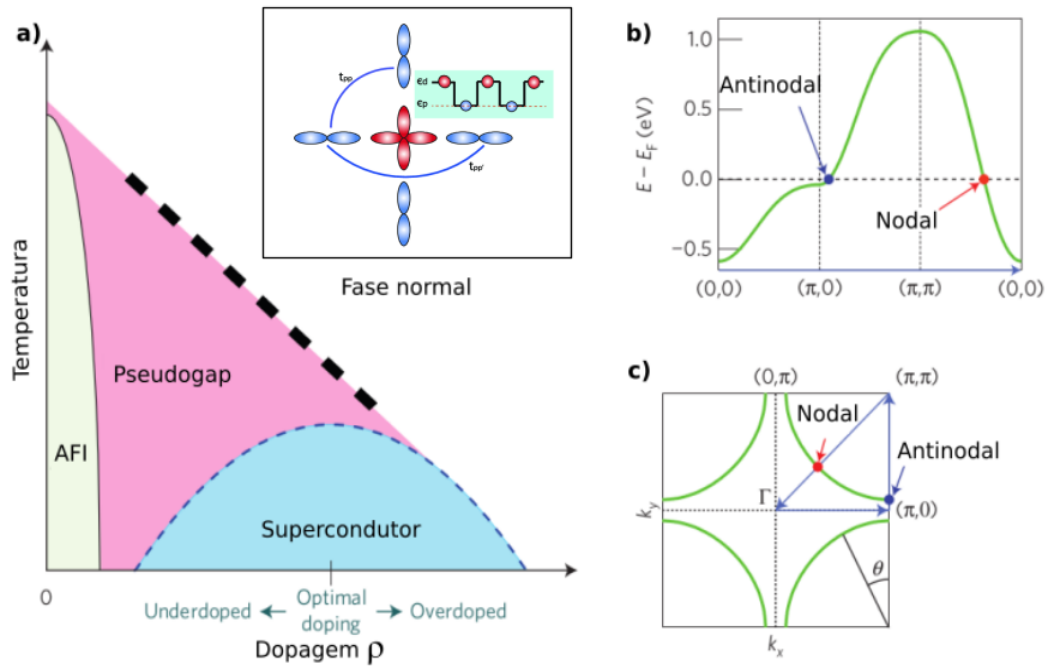


Figura 5 – a) Diagrama de fases simplificado para o regime dopado por buracos dos cupratos, AFI corresponde à fase isolante antiferromagnética. O *inset* indica os orbitais principais nos planos Cu-O₂, componentes fundamentais da sua estrutura e ditam o comportamento eletrônico no material. b) Estrutura de bandas mínima para a fase normal dos cupratos, indicando a dispersão do orbital $3d_{x^2-y^2}$ do cobre hibridizado com os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ dos oxigênios do plano. c) Superfície de Fermi dos planos, as direções nodal $[(0,0) \rightarrow (\pi,\pi)]$ e antinodal $[(0,0) \rightarrow (\pi,0)]$ são referências para a análise do *gap* ao se adentrar a fase supercondutora. Fontes: [49] e [50]

2.2.1 Diagrama de fases e propriedades eletrônicas

Os cupratos possuem um diagrama de fases complexo em ambas as dopagens (buracos e elétrons), indicado na figura 6, com a maioria das fases não tendo uma descrição teórica completa. Outro ponto em aberto é a explicação para a assimetria do diagrama entre os regimes de dopagem por buracos e por elétrons, onde surgem fases supercondutoras distintas (diferentes mecanismos de acoplamento do par de Cooper^[51]) nos dois regimes. Além das fases apresentadas, outras fases podem ocorrer, como fases de ordenamento de carga (CDW)^[52]. As regiões de transição de fase podem ser alteradas, podendo existir transições supercondutor-isolante (SIT)^[53] e metal-isolante (MIT)^[54].

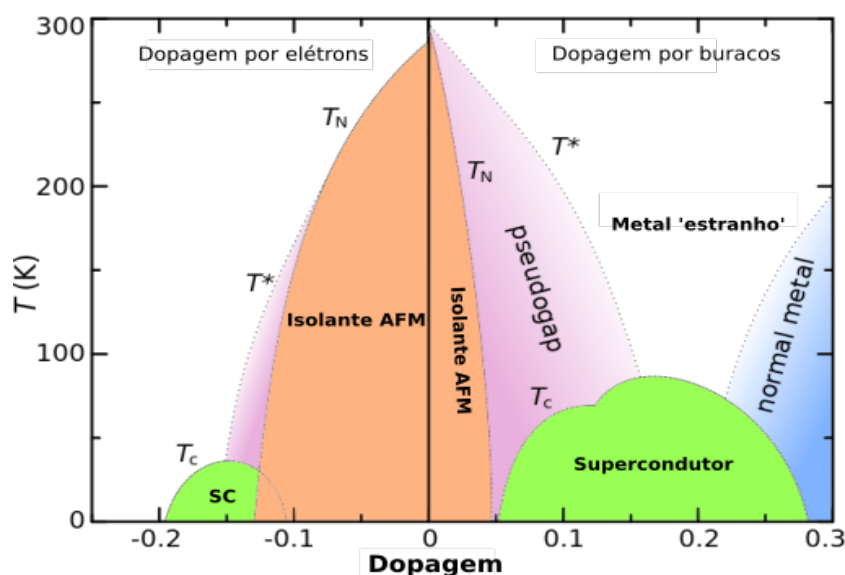


Figura 6 – Diagrama de fases modelo para os cupratos. Fonte: [55]

A região em azul na figura 6 representa uma fase metálica convencional, que obedece às propriedades de um líquido de Fermi^[56]. A região em branco corresponde a uma fase metálica dita não convencional (ou 'estranha'), por ainda não ser totalmente compreendida e não ser descrita corretamente por um líquido de Fermi². A região em laranja indica uma fase antiferromagnética isolante correlacionada (isolante de transferência de carga, segundo a classificação de Zaanen-Sawatzky-

² Segundo a teoria de Landau $\rho \propto T^2$, o que não ocorre nessa fase^[51].

Allen (ZSA)³ [57]). A fase em verde corresponde ao regime supercondutor, que não é descrito pela teoria BCS, e apresenta sinais de que a interação elétron-elétron é a mais relevante no material. Teoricamente [58] atribui-se a presença da forte repulsão coulombiana (que pode levar a uma localização eletrônica) à fase isolante (laranja) no regime não dopado. Por fim, a região em violeta indica a fase *pseudogap*, onde se acredita já existirem pares de Cooper (algumas regiões da superfície de Fermi já abriram o *gap*), mas não é observada supercondutividade [54], ou seja, a resistividade é finita.

Como citado anteriormente os elétrons dos planos Cu-O₂ ditam as propriedades eletrônicas próximo ao nível de Fermi. Do ponto de vista eletrônico observamos isso, pois, na fase normal, as bandas perto da energia de Fermi possuem contribuição desses elétrons, como ilustrado na figura 7, onde as bandas pertencentes ao orbital $3d_{x^2-y^2}$ dos cobres dos planos estão destacadas em verde.

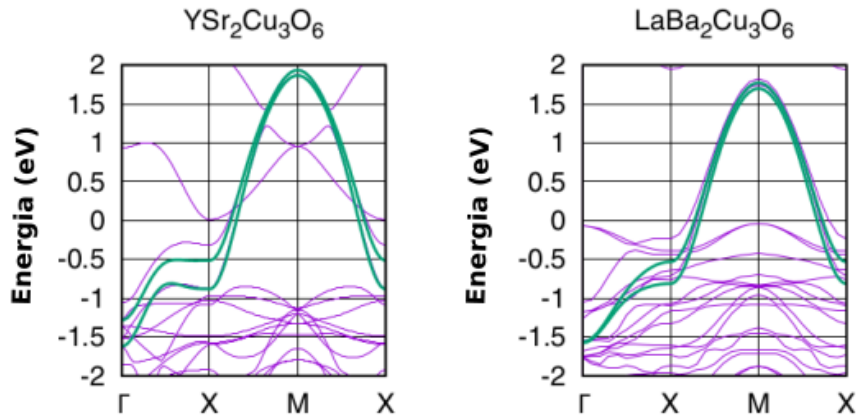


Figura 7 – Estrutura eletrônica obtida via DFT para o YSCO e LBCO. As bandas em verde indicam os estados eletrônicos com contribuições do orbital $3d_{x^2-y^2}$ dos cobres dos planos e o nível de Fermi foi transladado para zero. Fonte: [59].

Esses sistemas partem de fases isolantes correlacionadas (e.g. Mott-Hubbard), onde apenas um elétron ocupa o orbital $3d_{x^2-y^2}$, e a dopagem provoca uma transição metal-isolante cuja fase metálica é dominada pelos estados do plano. Ao se resfriar

³ ZSA é uma classificação que determina o tipo de isolante correlacionado (carga ou Mott) dada a ocupação do orbital d)

os materiais a partir da fase condutora correlacionada, o material entra na fase supercondutora e os pares são formados pelos elétrons pertencentes ao plano (por serem responsáveis pela física próximo ao nível de Fermi). Na fase supercondutora a superfície de Fermi desses materiais sofre uma transição, pois os estados do cobre que na fase normal cruzam o nível de Fermi, são os que estão associados ao *gap* supercondutor em algumas direções da zona de Brillouin, como o ilustrado na figura 8.

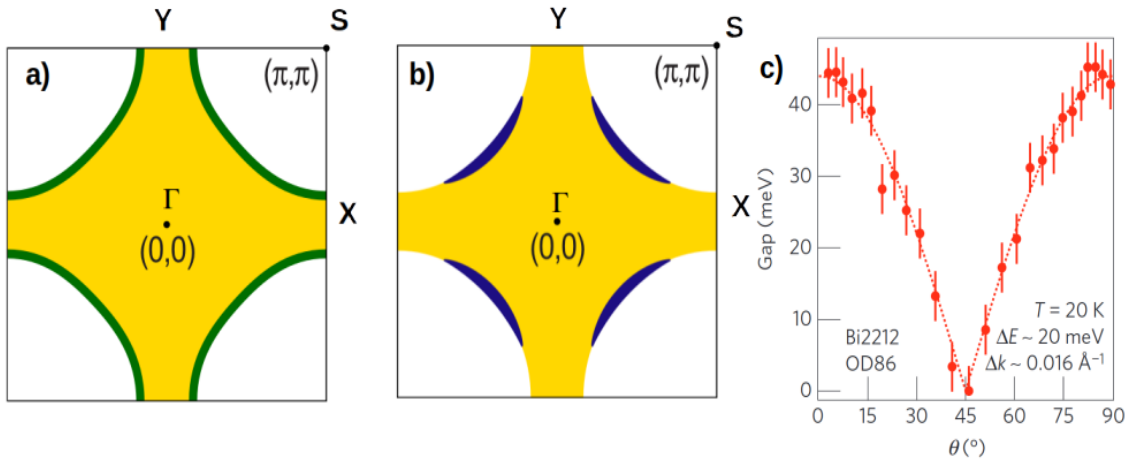


Figura 8 – Superfícies de Fermi ilustrativas para **a)** fase normal e **b)** estados não gapeados na fase supercondutora dos cupratos. Os pontos $\Gamma=(0,0)$, $X=(\pi,0)$, $Y=(0,\pi)$ e $S=(\pi,\pi)$ são os pontos de alta simetria da zona de Brillouin. **c)** Dependência angular do *gap* para a fase supercondutora do Bi2212 (cuprato) obtida por espectroscopia de fotoemissão resolvida no ângulo (ARPES). As linhas verdes indicam as regiões da superfície de Fermi ocupadas na fase normal, enquanto as linhas azuis indicam as regiões ocupadas no regime supercondutor. Fontes: [60] e [49]

Existem hoje diversas tentativas de descrever as propriedades da fase normal desses materiais teoricamente, partindo de cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), método que será descrito no capítulo 3, métodos efetivos (modelo de Hubbard ou modelo $p-d$) e métodos que partem de um tratamento menos aproximado para a correlação eletrônica, como a junção da DFT

com a teoria do campo médio dinâmico (DMFT).⁴

2.2.2 Estrutura cristalina e níveis Cu-3d

Os cupratos têm estrutura cristalina baseada no CaTiO_3 (perovskita ou CTO) [61], porém no lugar do titânio, que no CTO ocupa o centro dos octaedros de oxigênio, existe um cobre. Mais importante é destacar a presença dos octaedros de Cu-O_6 , que, devido à distorção Jahn-Teller, dão origem a dois tipos de oxigênios (como mostrado na figura 9). Os quatro oxigênios no mesmo plano do cobre (*in-plane*) possuem uma distância $d_{\text{Cu-O}}$ menor do que o oxigênio fora do plano (apical). Devido a essa distorção do octaedro, o nível t_{2g} se quebra em níveis associados aos orbitais d_{xy} e $d_{xz} + d_{yz}$ e o nível e_g se quebra em níveis associados aos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{z^2-r^2}$, como o ilustrado na figura 9.

A estequiometria dos cupratos influencia diretamente sua estrutura cristalina. Como pode ser observado na figura 10, existem cupratos com um único ou múltiplos planos de CuO_2 , além da presença de cadeias Cu-O em alguns materiais do grupo. O número n de planos Cu- O_2 pode variar entre um e três nesses materiais, sendo T_c maior para os cupratos com $n = 3$ [30] (vide TBCCO, BSCCO e HBCCO na figura 2). O papel das cadeias para a fase supercondutora ainda não é completamente entendido.

2.2.3 Estrutura eletrônica simplificada da fase normal

De maneira simplificada podemos investigar os estados eletrônicos da fase normal dos cupratos através do plano de Cu- O_2 . Nesse caso, um modelo adotado é o de 3 bandas (*Emery model* ou modelo p-d). O modelo p-d [3] é baseado no modelo de Hubbard e acredita-se ser um dos mais robustos para a descrição da parte eletrônica desses materiais, consiste em considerar somente os *hoppings* entre os orbitais p_x ou p_y dos oxigênios e o orbital $d_{x^2-y^2}$ do cobre, além das interações locais nos mesmos (como ilustrado na figura 11), que são esperados serem os mais relevantes para a descrição dos estados eletrônicos da fase normal próximo ao nível

⁴ A DMFT mapeia o sistema correlacionado em um modelo de uma impureza de Anderson [2], tratando a interação eletrônica na impureza a partir de um campo médio dinâmico (dependente da frequência)

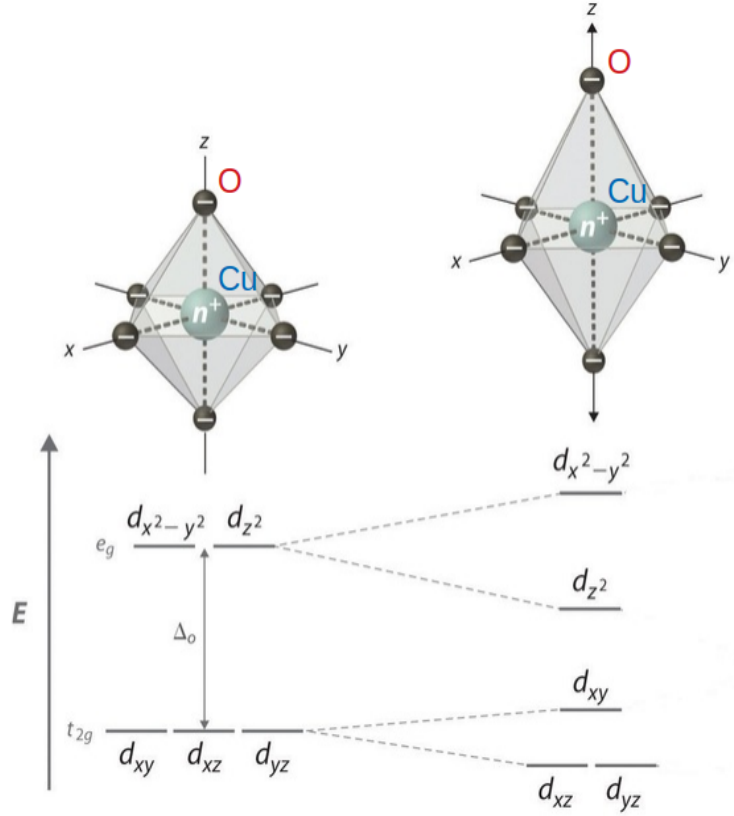


Figura 9 – Exemplo de distorção Jahn-Teller para o octaedro Cu-O₆. A distorção leva o octaedro da configuração mais simétrica (esquerda) para a configuração menos simétrica (direita). Fonte: [62].

de Fermi desses sistemas. Esses orbitais são selecionados devido à geometria do plano (10.b)) ser retangular, então os orbitais p e d de maior contribuição serão os que apontam na direção dos átomos.

O hamiltoniano p - d [3] tem a forma

$$\begin{aligned}
 H = & t_{pd} \sum_{ij\sigma} (d_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma} + h.c.) + t_{pp} \sum_{jj'\sigma} (p_{j\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} + h.c.) - \Delta_{pd} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^d \\
 & + U_d \sum_i n_{i\alpha}^d n_{i\beta}^d + U_p \sum_j n_{j\alpha}^p n_{j\beta}^p + V_{pd} \sum_{ij\sigma\sigma'} n_{i\sigma}^d n_{j\sigma'}^p,
 \end{aligned}$$

com os índices p e d associados aos orbitais Cu-3d e O-2p respectivamente. σ , α e β são índices de spin, i e j são índices dos sítios. $d^\dagger(d)$ cria (destrói) um elétron num orbital d e $p^\dagger(p)$ cria (destrói) um elétron num orbital p . $n^d = d^\dagger d$ e $n^p = p^\dagger p$

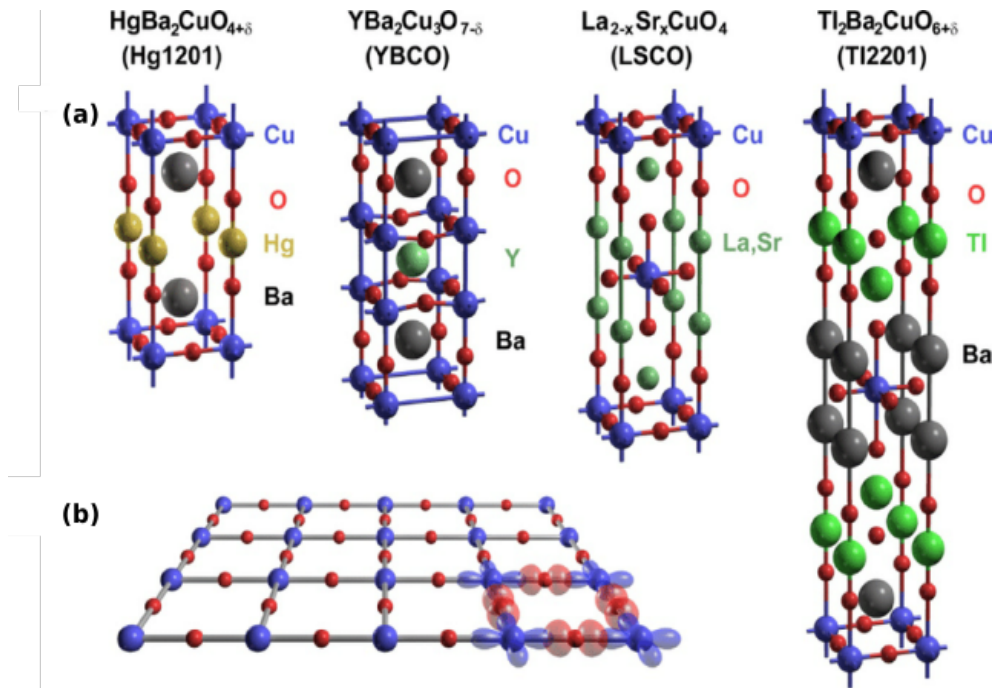


Figura 10 – (a) Estruturas cristalinas de diferentes famílias de cupratos. (b) Ilustração dos planos Cu-O₂, que estão presentes em todos os cupratos. Fonte: [63].

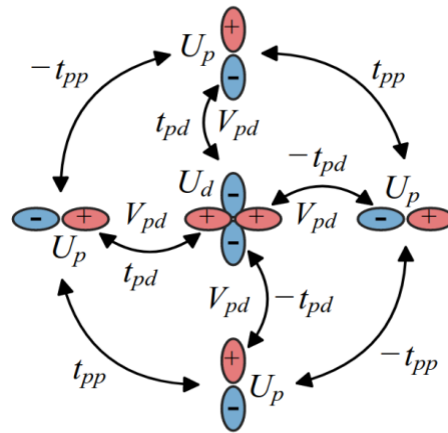


Figura 11 – Ilustração das possíveis interações entre os orbitais no modelo p-d. Fonte: [3].

são os operadores número para os orbitais d e p respectivamente e os t_{ij} indicam o *hopping* entre dois orbitais. $\Delta_{pd} = \epsilon_d - \epsilon_p$ indica a energia de transferência de carga, definido como a diferença de energia entre um elétron ocupar o orbital d e o orbital p , U indica a repulsão coulombiana local e V indica a repulsão coulombiana entre primeiros vizinhos. A forma mais usual desse modelo é obtida considerando $U_p = V_{pd} = 0$ [3] e resulta em um estado fundamental isolante para $U_d > 0$ e metálico para $U_d = 0$.

Esse hamiltoniano pode ser simplificado e resolvido de diversas formas (*e.g.* diagonalização exata, DMFT e *cluster*-DMFT⁵ [58]) e a implementação dessas soluções é tema de pesquisa recente, com diversos grupos desenvolvendo ferramentas computacionais mais eficientes para conectar os modelos efetivos com os cálculos de primeiros princípios. [64], [65]

A dispersão da banda em torno do nível de Fermi é ilustrada na figura 5.b), assim como o corte no plano $k_z = 0$ da sua superfície de Fermi correspondente (5.c)). A direção $[(0, 0) \rightarrow (\pi, \pi)]$ é conhecida como nodal, pois nessas direções os estados no nível de Fermi não abrem o *gap* ($\Delta_k = 0$), já as direções $[(0, 0) \rightarrow (\pi, 0)]$ e $[(0, 0) \rightarrow (0, \pi)]$ são conhecidas como direções antinodais, pois nelas o *gap* supercondutor é máximo ($\Delta_k = \Delta_k^{max}$). Além das bandas pertencentes aos planos Cu-O₂, a forte interação coulombiana é outro componente principal para a descrição completa das propriedades eletrônicas dos cupratos.

2.3 YBCO

O YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO) pertence à família dos cupratos supercondutores, tendo $T_c \approx 90K$, como citado anteriormente na seção 2.1. Diferentemente dos demais cupratos, a dopagem a partir de sua fase isolante correlacionada, feita ao se adicionar oxigênios (dopagem com buracos) ou retirá-los (dopagem com elétrons) leva à formação de cadeias unidimensionais de Cu-O, característica única entre os cupratos da estrutura do YBCO e, como será descrito abaixo, tem importância para a física de baixas energias do material e para a formação da sua fase supercondutora. Em nosso trabalho foram estudadas duas fases para o YBCO: a fase *ortho*-I e a fase

⁵ Extensão não local da DMFT, onde se mapeia o sistema em um *cluster* de impurezas

tetragonal. Outra fase ortorrômbica, denominada *ortho-II*, também é importante para a compreensão da estrutura eletrônica no YBCO e foi considerada, mas não fizemos cálculos numéricos para ela, sendo feita apenas uma revisão da literatura.

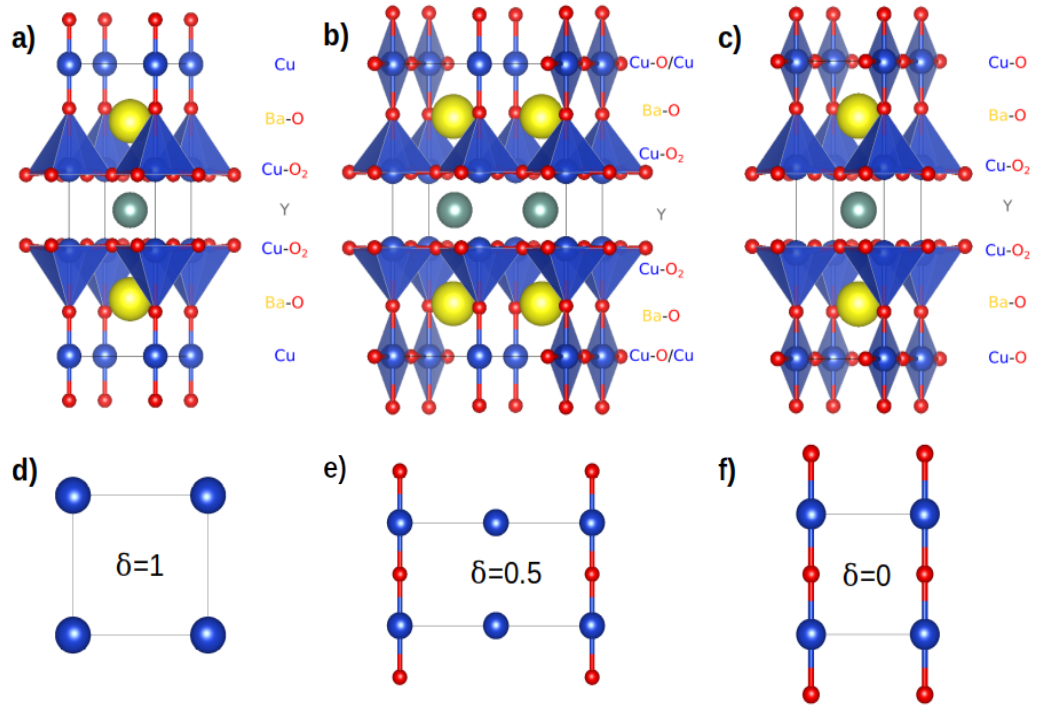


Figura 12 – Estrutura cristalina YBCO para as fases **a)** tetragonal ($\delta = 1$), **b)** *ortho-II* ($\delta = 0.5$) e **c)** *ortho-I* ($\delta = 0$). Os respectivos cortes no plano *xy* indicando os oxigênios dopantes estão ilustrados em **e)**, **f)** e **g)**. Fontes: [45], [66] e [67]

As fases *ortho-II* e tetragonal do material, que estão indicadas nas figuras 12.**a)** e 12.**b)** respectivamente, possuem algumas diferenças na estrutura cristalina em relação à fase *ortho-I* (12.**c)**). A fase *ortho-II* ($\delta = 0.5$) consiste em uma duplicação da célula unitária, pois a periodicidade entre as cadeias vizinhas muda (figura 12.**e)**), isso ocorre ao retirar-se um oxigênio da cadeia, acarretando numa quebra de simetria de translação na estrutura. Já na fase tetragonal ($\delta = 1$) as cadeias não possuem oxigênios (figura 12.**d)**), formando um plano puramente de cobre na estrutura. Devido a essas diferenças estruturais, as propriedades eletrônicas e o

valor de T_c também são alterados (é o equivalente ao se andar na dopagem no diagrama de fases da figura 6).

Na sua fase *ortho*-I ($\delta = 0$), o YBCO possui dois planos Cu-O₂ e a presença de uma cadeia Cu-O em sua célula unitária, como representado nas figuras 12.c) e 12.f). Os estados associados ao cobre da cadeia também estão presentes em torno do nível de Fermi e a influência das cadeias nas propriedades eletrônicas da fase supercondutora ainda não é muito bem compreendida. Essa dopagem $\delta = 0$ é chamada dopagem ótima para a fase supercondutora por maximizar o valor de T_c no YBCO, sendo ela o foco principal do nosso trabalho.

As estruturas eletrônicas para a fase normal, obtidas (na literatura) via cálculos *ab initio*, para as fases estruturais analisadas em nosso trabalho estão indicadas na figura 13. A fase *ortho*-I do YBCO está no regime de dopagem ótima, então o material, ao ser esfriado, sofre uma transição de uma fase metal 'estranho' para a fase supercondutora ao atingir $T = T_c \approx 90K$. Já a fase *ortho*-II está no limiar entre a fase supercondutora e a fase isolante correlacionada (podendo apresentar elementos da fase *pseudogap*), sendo uma estrutura importante para o entendimento da relação entre dopagem e as fases supercondutora e isolante. Na fase tetragonal (sem dopagem) o material está no regime isolante antiferromagnético de transferência de carga, possuindo um *gap* isolante de $\Delta \approx 1.5eV$ [9] e momento magnético fora do plano $\mu \approx 0.5\mu_B$ [9].

Dado que o YBCO é um cuprato com dois planos Cu-O₂ é interessante observar o chamado *bilayer splitting* presente nas estruturas de bandas teóricas para o regime metálico obtido via dopagem por buracos. Esse fenômeno, que ocorre nas bandas parabólicas que cruzam o nível de Fermi na figura 13, consiste na presença de duas bandas pertencentes aos planos, com sua degenerescência quebrada em um orbital ligante e um antiligante, devido à interação entre os planos Cu-O₂ na célula unitária. Experimentos mais recentes de espectroscopia de fotoemissão resolvida no ângulo (ARPES) conseguiram detectar o *splitting* [68], [69].

A fase tetragonal isolante só pode ser descrita por métodos numéricos ao serem incluídos efeitos de forte correlação eletrônica, como será descrito no Capítulo 4. Caso esses efeitos sejam adicionados, a estrutura eletrônica se torna a indicada na

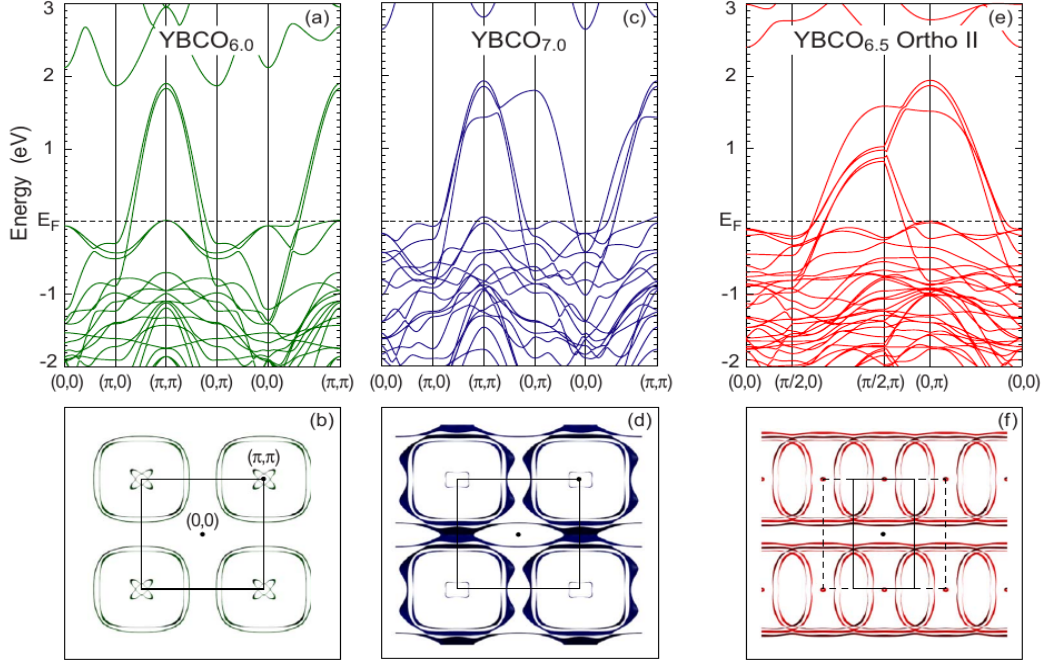


Figura 13 – Estrutura de bandas *ab initio* para o YBCO com as dopagens : (a) $\delta = 1$, (c) $\delta = 0$ e (e) $\delta = 0.5$. (b), (d) e (f) são os respectivos cortes das dopagens $\delta = 1$, $\delta = 0$ e $\delta = 0.5$ da superfície de Fermi de uma possível fase normal. Fonte: [5].

figura 14, que apresenta um *gap* próximo ao experimental.

Ao se dopar a fase isolante, os estados do cobre se hibridizam com os oxigênios dopantes, dando origem a uma transição metal-isolante na fase normal para dopagens próximas a $\delta = 0.5$. Essa transição é dominada pelos estados pertencentes aos cobres dos planos e ao cobre da cadeia, que são os responsáveis pela física de baixas energias e provocam as alterações nas superfícies de Fermi da fase normal, ou seja, influenciam diretamente na fase supercondutora. Além disso, para a dopagem ótima ($\delta = 0$), a superfície de Fermi apresenta um *pocket* no ponto (π, π) (figura 12.d), que está associado aos estados do oxigênio apical dos octaedros, porém ele não é observado experimentalmente via ARPES [70].

Do ponto de vista orbital [5], os estados associados ao orbital $3d_{x^2-y^2}$ dos cobres dos planos, assim como o estado associado ao orbital $3d_{z^2}$ do cobre das cadeias, são os que cruzam o nível de Fermi para $\delta = 0$ e $\delta = 0.5$. No caso $\delta = 1$, para a

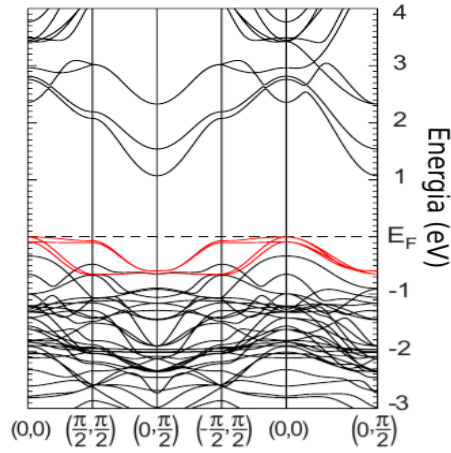


Figura 14 – Estrutura eletrônica *ab initio* com correlação local estática (LDA+U) para o YBCO tetragonal $\delta = 1$. Os estados em vermelho estão associados ao cobre das cadeias. Fonte: [5].

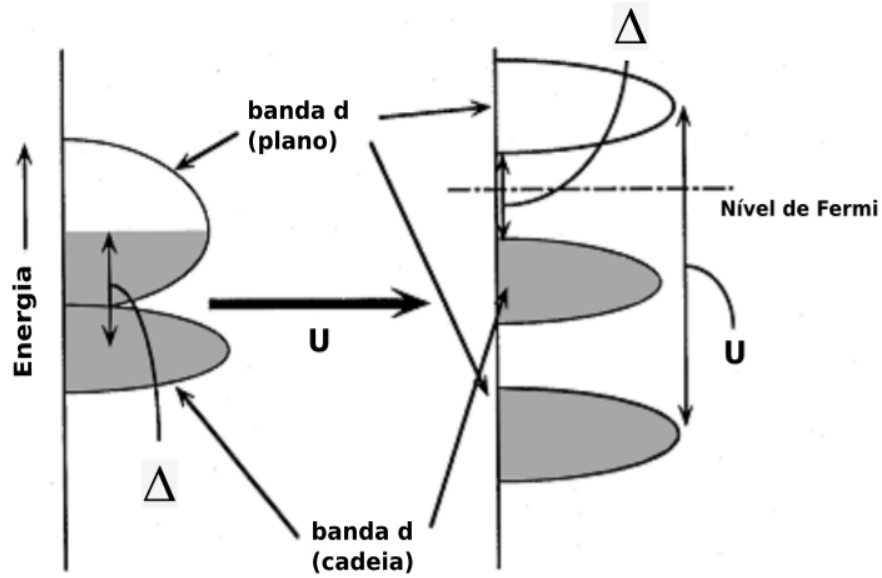


Figura 15 – Visão da teoria de campo estático DFT+U para a disposição das bandas d dos planos, assim como a banda d pertencente a cadeia em um isolante de transferência de carga. $\Delta = \epsilon_d(plano) - \epsilon_d(cadeia)$ é o *gap* de carga. Fonte: [71].

teoria DFT+U, não existem cadeias e, devido à forte repulsão coulombiana, nos estados do plano abre-se um *gap*, se dividindo nas sub bandas de Hubbard superior (UHB) e inferior (LHB). Porém, esse não é o *gap* isolante do material, pois nesse caso as bandas associadas ao orbital $3d_{z^2}$ dos cobres das cadeias Cu-O estão logo abaixo do nível de Fermi (entre a UHB e a LHB), tornando o material um isolante de transferência de carga, como esquematizado na figura 15.b). Essas transições de fases estruturais se conectam com a mudança na estrutura eletrônica devido à forte distorção Jahn-Teller (Apêndice B) nos tetraedros Cu-O₅, que quebra a simetria do campo cristalino e diminui a degenerescência dos estados associados aos orbitais d do cobre, como ilustrado na figura 16. Além disso, os tetraedros Cu-O₅ tem uma leve rotação nas dopagens $\delta = 0$ e $\delta = 0.5$, gerando uma pequena anisotropia nas direções x e y no plano Cu-O₂.

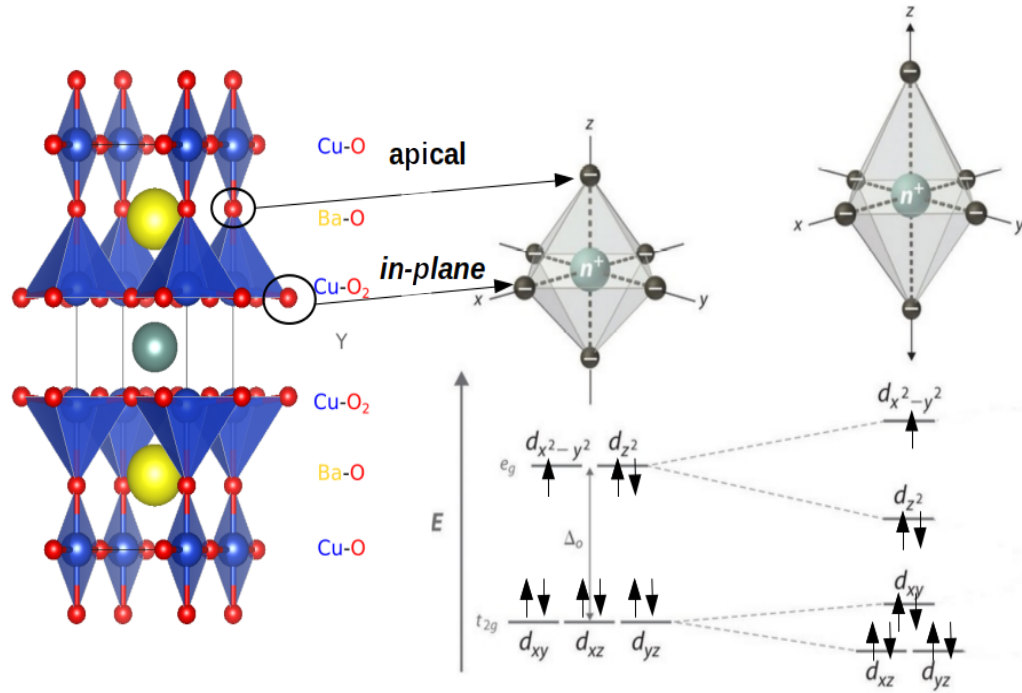


Figura 16 – Distorção Jahn-Teller para o YBCO. A distribuição eletrônica corresponde a configuração Cu- $3d^9$.

2.4 LSMO

Em nosso trabalho teremos a presença de outro óxido, o óxido de manganês (manganita) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO). O diagrama de fases para o LSMO está indicado na figura 17.a), as siglas O , O' e O'' estão associadas a fases ortorrômbricas padrão, com distorção Jahn-Teller e com ordenamento orbital, respectivamente. R está associado a uma fase romboédrica, T a uma fase tetragonal, Mc a uma fase monoclínica e H a uma fase hexagonal. PM indica um ordenamento paramagnético, FM uma fase ferromagnética e AFM está associada a ordenamentos antiferromagnéticos, que podem ser tipo A (figura 17.b)), C (figura 17.c)) e G (figura 17.d)). SR indica ordenamentos de curto alcance e CA fases com magnetizações não colineares. I indica fases isolantes e M fases metálicas.

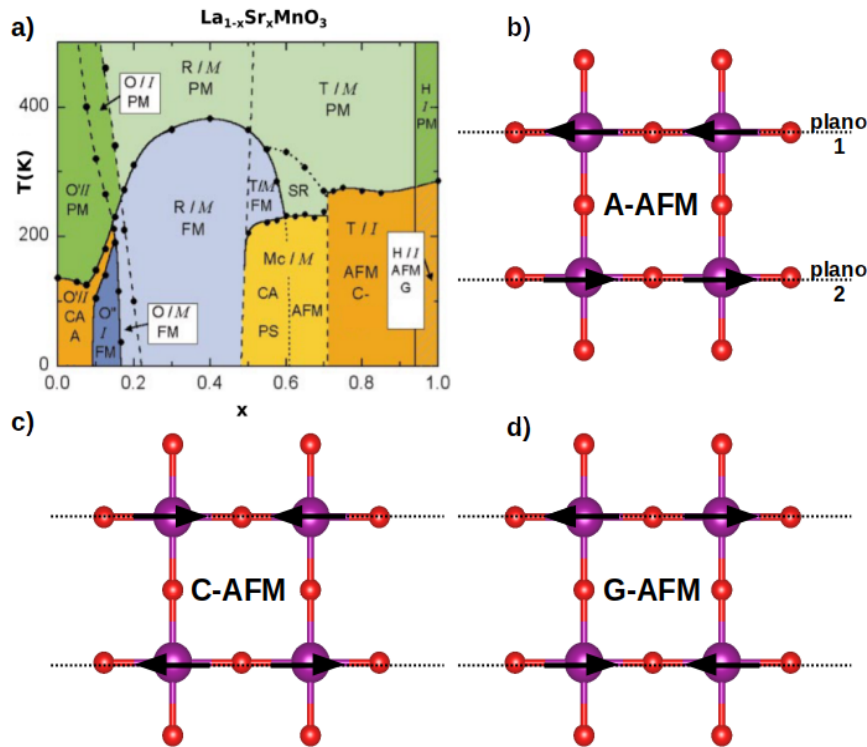


Figura 17 – a) Diagrama de fases para o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, com relação à dopagem x . Os diferentes tipos de fases antiferromagnéticas estão ilustradas nas figuras b), c) e d). Fonte: [72].

O LSMO consiste em uma perovskita ABO_3 com $A = \text{La}$ ou Sr e $B = \text{Mn}$,

porém, devido à distorção dos octaedros Mn-O₆, sua célula unitária geralmente possui um número N_{ABO_3} de estruturas ABO₃, de forma que as distorções sejam incluídas e sua estrutura cristalina para $x = 0$ (LMO) está representada na figura 18.a). A dopagem x no material controla o número de átomos de lantânio (La) substituídos por estrôncios (Sr) na estrutura. Nesse trabalho foram objetos de interesse as estruturas com dopagens $x = 0$ e $x = 1/3$, por possuírem ordenamentos magnéticos diferentes e por sua influência na física de interfaces. Os manganeses (Mn) no material podem ter valência 3+ ou 4+, como ilustrado na figura 18.b), associadas respectivamente às configurações $3d^4$ e $3d^3$ da sua distribuição eletrônica, sendo essa valência controlada pelas distorções dos octaedros Mn-O₆ que, junto a um mecanismo de troca duplo ^[73] (*double exchange*), acredita-se descrever o acoplamento ferromagnético nos materiais.⁶

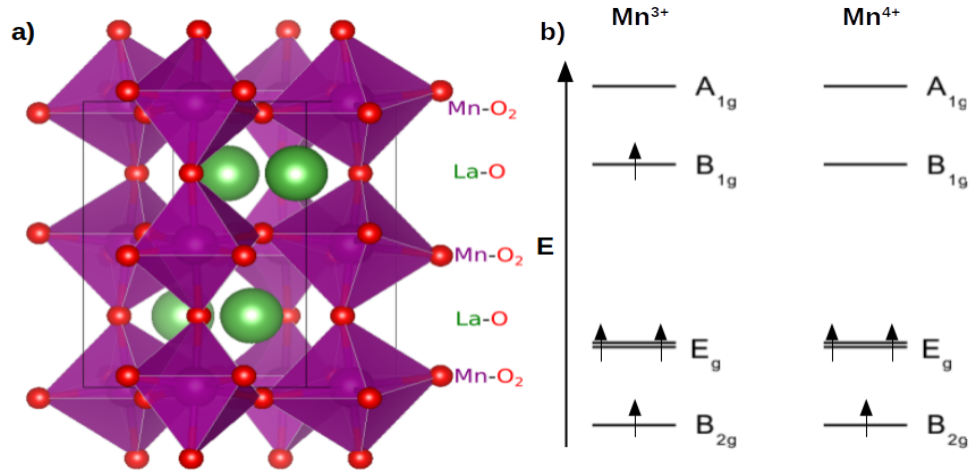


Figura 18 – a) Estrutura cristalina do LSMO para $x = 0$ (LMO). b) Ocupação dos orbitais 3d para os diferentes tipos de manganês presentes na estrutura do LSMO e LMO. O nível A_{1g} está associado ao orbital $3d_{x^2-y^2}$, B_{1g} está associado ao orbital $3d_{z^2-r^2}$, E_g está associado aos orbitais $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$ e B_{2g} está associado ao orbital $3d_{xy}$. Fontes: [74] e [11].

O LaMnO₃ ($x = 0$) é um isolante de Mott antiferromagnético (A-AFM) com momento magnético no plano de $\mu \approx 3.5\mu_B$ ^[11] por Mn, seu *gap* é $\Delta \approx 0.25eV$ ^[11]

⁶ Dadas as duas valências manganeses vizinhos possuem orbitais semi-preenchidos e vazios e, do ponto de vista energético, essa configuração é mais estável caso os elétrons dos níveis semi-preenchidos se acoplem FM

e sua estrutura eletrônica ^[11] próximo ao nível de Fermi é dominada pelos estados do manganês. A fase isolante de Mott ocorre devido à localização dos elétrons associados aos orbitais $3d_{z^2-r^2}$ e $3d_{x^2-y^2}$, abrindo um *gap* no nível de Fermi. Nesse caso $U < \Delta$, ou seja, a repulsão coulombiana local U é o termo responsável pelo *gap* isolante e os níveis p dos oxigênios ligados aos manganeses estão em energias mais altas do espectro (o *gap* de carga é grande), como ilustrado na figura 19.

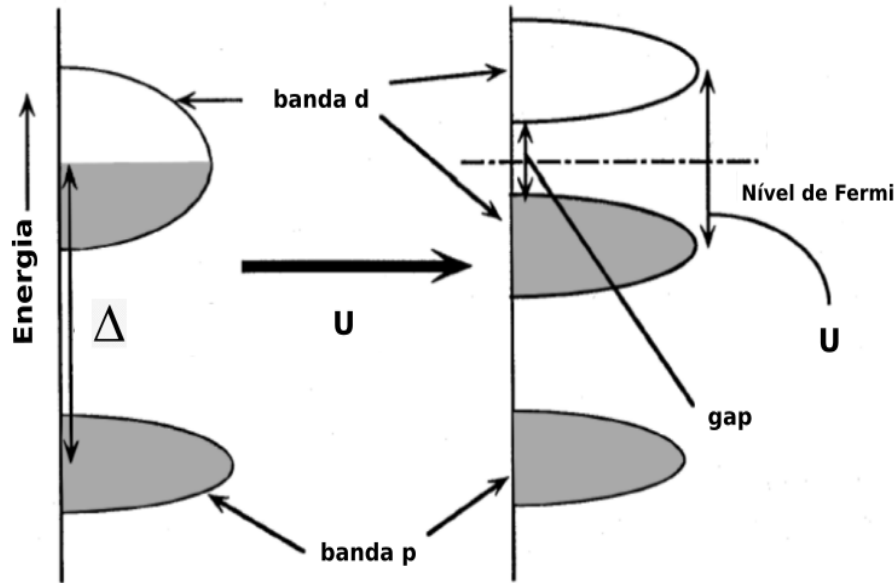


Figura 19 – Ilustração das bandas d do Mn, assim como a banda p dos O em um isolante de Mott. Fonte: [71]

O LMO apresenta a maior distorção Jahn-Teller dentre os possíveis valores de x , possuindo apenas Mn^{3+} em sua estrutura e apresentando a maior distorção da ligação Mn-O-Mn ($\theta \approx 155^\circ$). Os elétrons de valência dos Mn^{3+} (figura 18.b)) em um mesmo plano, que ocupam o nível B_{1g} (associado ao orbital $3d_{z^2-r^2}$), se acoplam ferromagneticamente, enquanto entre planos se acoplam antiferromagneticamente, devido à distorção Jahn-Teller acentuada ^[75].

O $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ ($x = 1/3$), que iremos denominar LSMO, é um ferromagneto *half-metal* ^[10] com estrutura análoga ao LMO, porém com átomos de estrôncio substituindo o lantânio na proporção 2(La):1(Sr). Essa configuração altera as distorções dos octaedros Mn-O₆ de forma que o material sofre uma transição

antiferromagnética (AFM)-ferromagnética (FM) e uma transição metal-isolante ao ir de $x = 0$ para $x = 1/3$. O Mn nessa fase possui um momento magnético $\mu \approx 3.7\mu_B$ [10], e pode possuir as valências Mn^{3+} e Mn^{4+} (figura 18.b)) devido à presença do estrôncio. Os manganeses Mn^{4+} não possuem o elétron no estado B_{1g} e, ao serem associados aos manganeses Mn^{3+} , possibilitam o mecanismo de *double exchange* [10], que favorece ainda mais o ordenamento FM e muda o acoplamento entre os planos de AFM para FM. Nesses sistemas a fase AFM é muito instável com relação a mudanças estruturais, ou seja, possui um forte acoplamento elétron-fônon (que é representado via o efeito Jahn-Teller), portanto alterar a estrutura dos octaedros pode levar a transições magnéticas.

2.5 Heteroestruturas e filmes finos

A física de interfaces é interessante por possibilitar que novas propriedades ditas emergentes surjam, além de propiciar novas formas de alteração das propriedades do *bulk*. Essas propriedades recebem esse nome por 'emergirem' devido à presença de uma interface e estão associadas às propriedades físicas que não são observadas nos *bulks* que as constituem. Com o desenvolvimento e aprimoramento dos métodos de crescimento de filmes finos como a deposição por laser pulsado (PLD) e a epitaxia de feixe molecular (MBE), assim como o avanço nos estudos de espectroscopia de fotoemissão resolvida no ângulo (ARPES) em óxidos de metais de transição, novos materiais puderam ser tratados experimental e teoricamente. Um dos novos objetos de estudo, que surgiu a partir dessas novas descobertas, foi o da física de interfaces entre filmes finos de cupratos supercondutores e outros materiais. Esses sistemas, conhecidos como sistemas de óxidos complexos, possuem uma estrutura eletrônica muito sensível a mudanças nos parâmetros estruturais e, devido à interface, novos mecanismos físicos podem surgir e se tornar relevantes para a descrição das propriedades do material.

2.5.1 Desafio experimental

A descoberta do LBCO fez com que inúmeros trabalhos sobre os cupratos fossem desenvolvidos e essa área foi extremamente ativa no fim do século XX e

início do século XXI, porém, os estudos até então estavam associados aos materiais em sua forma *bulk*. Um grande desafio experimental começou a surgir desde então: sintetizar filmes finos desses materiais, compreender as propriedades associadas à redução de dimensionalidade (em comparação ao *bulk*) e construir interfaces entre os cupratos e outros materiais em uma tentativa de controlar suas propriedades físicas, como, por exemplo, ter um controle da fase supercondutora.

Recentemente esses filmes e interfaces foram sintetizados via PLD e MBE, obtendo-se então um controle experimental extremamente preciso no crescimento de heteroestruturas compostas por esses materiais, o que acarretou numa gama de novos estudos envolvendo interfaces com óxidos correlacionados e as propriedades emergentes descobertas [76], [6], [7]. A figura 20 exemplifica a precisão experimental da 'pureza' das interfaces entre os óxidos LSMO, YBCO e STO.

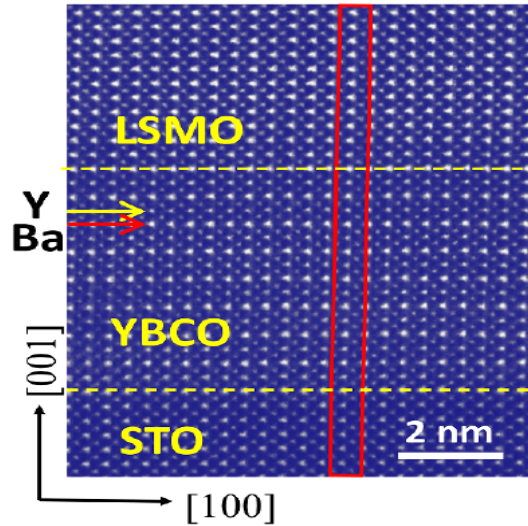


Figura 20 – Imagem ilustrativa obtida via campo escuro anular (HAADF) da precisão experimental no crescimento de heteroestruturas de óxidos complexos. O retângulo vermelho destaca o empilhamento epitaxial ao longo do eixo z , a seta amarela indica um dos pontos associados ao Y e a seta vermelha um dos pontos associados ao Ba. Fonte: [77].

A partir do crescimento de heteroestruturas e filmes finos cada vez mais regulares, experimentos de fotoemissão (como ARPES) puderam ser feitos e, em 2011 [78], se obteve a primeira medida experimental da superfície de Fermi (figura 21) de filmes finos de YBCO (na fase *ortho*-II), de forma que o comportamento dos estados no

nível de Fermi pôde ser observado. Além disso, os avanços das técnicas de absorção de raios-X (XAS) e dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD) puderam permitir determinar a ocupação dos átomos ^[14] e o momento magnético ^{[12], [79]} local nos filmes finos e em suas interfaces.

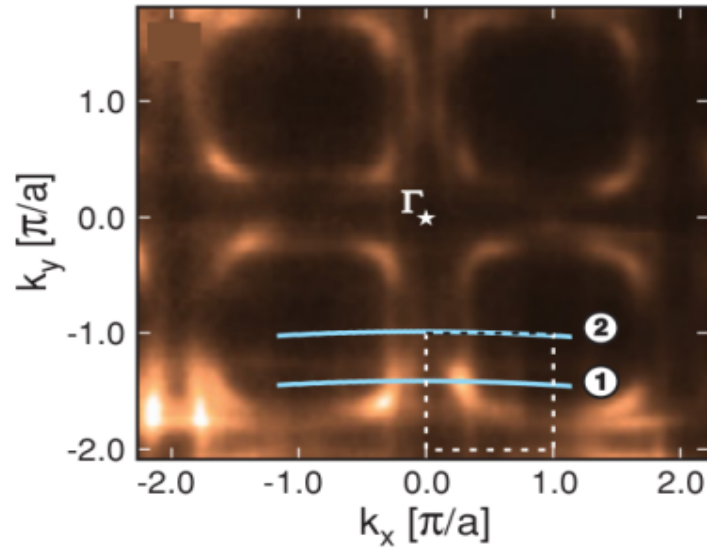


Figura 21 – Superfície de Fermi obtida via ARPES para o YBCO ($\delta = 0.5$), as linhas 1 e 2 indicam cortes no sentido antinodal da Zona de Brillouin. Fonte: [78].

Com a união do avanço nas técnicas de crescimento de filmes finos e suas heteroestruturas e o desenvolvimento dos experimentos de fotoemissão para estudar esses sistemas, as propriedades emergentes puderam ser observadas. Nesses sistemas alguns parâmetros adicionais passam a influenciar as propriedades eletrônicas, como o substrato, a espessura dos filmes constituintes e a terminação da interface. Um exemplo de propriedade emergente está associado à formação de uma fase metálica ^[6] na heteroestrutura entre os semi-condutores SrTiO_3 e LaAlO_3 , que ocorre devido a defeitos na estrutura e redistribuição de carga na interface, assim como o surgimento de um ordenamento ferromagnético ^[7] (sendo que ambos os constituintes são não-magnéticos) na interface $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ a temperatura ambiente, devido a uma dopagem por buracos nos metais de transição próximos à interface.

Estudos recentes em heteroestruturas apontam uma transição supercondutor-isolante correlacionado [76], como o ilustrado na figura 22 controlada pela espessura do filme de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) na interface $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, indicando uma supressão da densidade de estados no nível de Fermi tanto para a fase normal quanto para a fase supercondutora (ambas entram no regime isolante para a maior espessura de LCMO utilizada).

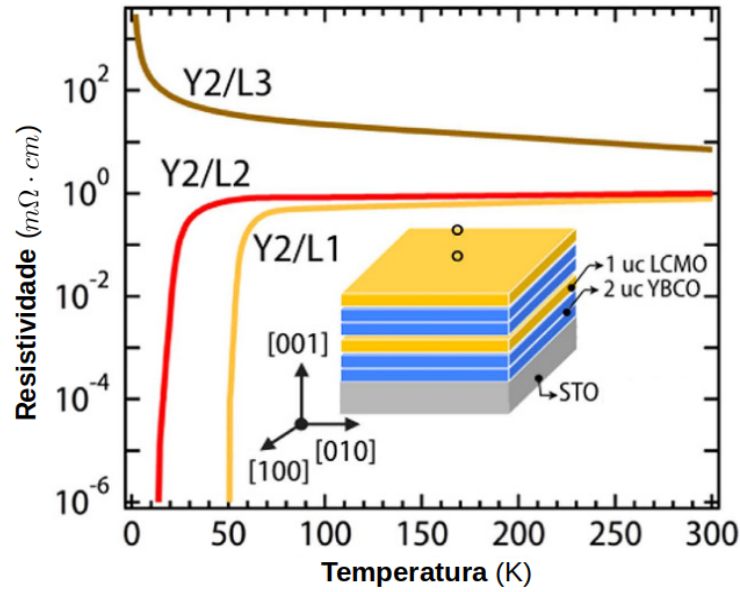


Figura 22 – Ilustração do comportamento da resistividade para as diferentes espessuras de LCMO na interface $\text{YBCO}(nu.c.)/\text{LCMO}(mu.c.)$, indicando a transição supercondutor-isolante para Y2/L3. Fonte: [76]

2.6 A interface YBCO/LSMO

Acredita-se que a fase supercondutora do YBCO surge a partir de pares de Cooper singletos, que se originam devido à fase isolante correlacionada no regime não dopado. Estudos anteriores propõem que, para a interface YBCO/LCMO (Ca ao invés de Sr), a formação dos pares é suprimida por um mecanismo de reconstrução orbital [14] na interface, que consiste na semi-ocupação do orbital $3d_{z^2-r^2}$, mudando a ocupação do cobre para $3d^8$ e fazendo com que os estados associados a esse orbital agora participem da condução, o que pode alterar as propriedades na

interface. Esse mecanismo induz um momento magnético nos cobres mais próximos à interface ^[12] (figura 23), os quais se acoplam ferromagneticamente ^[80]. Esse ordenamento magnético na fase normal, que precede a supercondutora, pode reduzir o valor de T_c e, dependendo das condições, suprimir a formação dos pares de Cooper e da fase supercondutora.

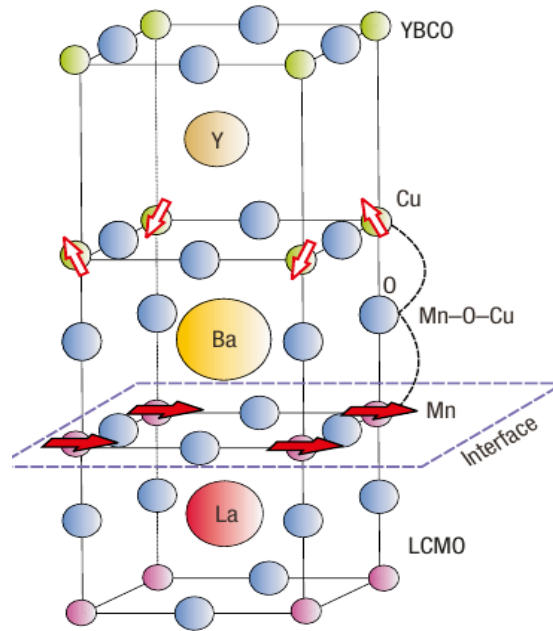


Figura 23 – Ilustração dos momentos magnéticos induzidos nos cobres das interfaces pelos manganeses abaixo na heteroestrutura YBCO/LCMO. Fonte: [12].

As interfaces YBCO/LCMO e YBCO/LSMO possuem duas terminações possíveis para o YBCO: uma interface com terminação com as cadeias Cu-O e uma interface com terminação com os planos Cu-O₂, como ilustrado na figura 24. Para a interface YBCO/LCMO, na terminação com as cadeias, é experimentalmente observado um acoplamento ferromagnético entre o manganês e o cobre na interface, enquanto para a interface terminada com os planos é observado um acoplamento antiferromagnético ^[80]. Experimentalmente as interfaces são crescidas sob um substrato de SrTiO₃ (STO) e seus parâmetros de rede no plano ficam confinados ao do STO ($a = b = 3.905\text{\AA}$ ^[81]). Esse confinamento restringe os filmes finos de LSMO e o YBCO acima a uma geometria tetragonal, influenciando no comportamento

eletrônico da heteroestrutura ao alterar as distorções nos octaedros Mn-O_6 do LSMO e nos tetraedros Cu-O_5 do YBCO. Outra possível consequência da presença do STO como substrato de uma interface YBCO/LSMO é a mudança das distâncias interatômicas na direção $\hat{z}$ em comparação aos valores reportados nos *bulks*.

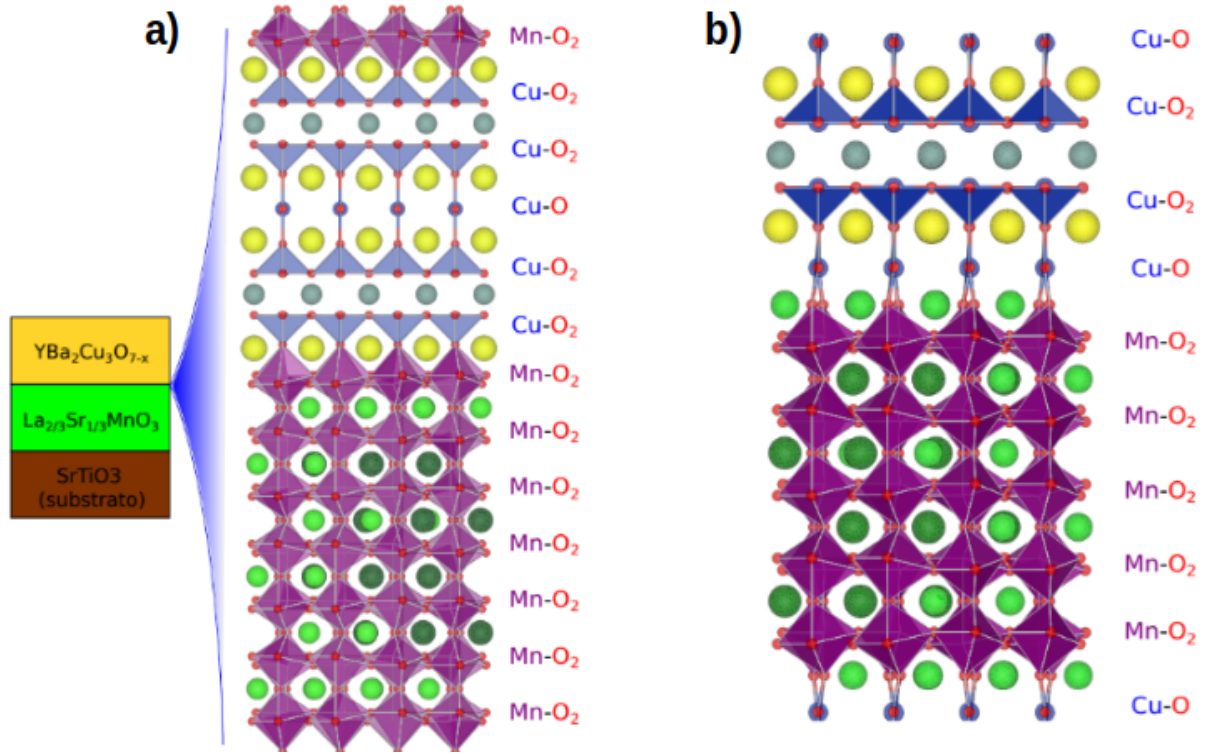


Figura 24 – Ilustração das possíveis terminações para as interfaces YBCO/LCMO e YBCO/LSMO. (a) Interface com os planos. (b) Interface com as cadeias.

O LSMO e o LCMO ao serem crescidos sobre o STO possuem uma configuração de *dead layer* ^[77] ^[13] magnética em suas primeiras camadas, devido a uma transição de um acoplamento ferromagnético para um antiferromagnético entre os planos Mn-O_2 devido ao *strain* gerado pelo STO. Quando a espessura do filme é pequena a ponto do YBCO crescer sobre essa configuração de *dead layer*, ou seja, um LSMO agora antiferromagnético na interface, o mecanismo de reconstrução orbital é suprimido e o momento magnético no cobre diminui ^[77].

Podemos interpretar a reconstrução a partir de um modelo mínimo (figura 25) onde a transferência de carga ocorre via o oxigênio O(2) que conecta o manganês

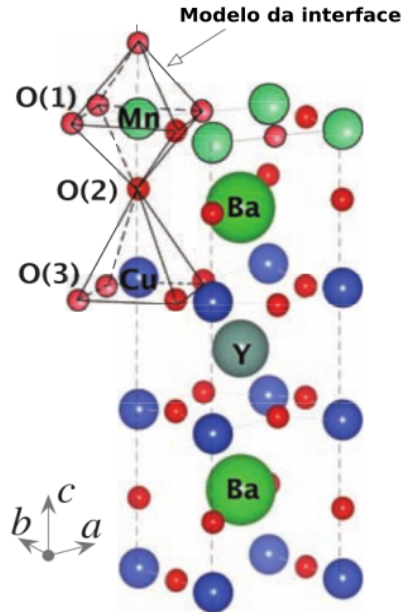


Figura 25 – Estrutura e modelo para a reconstrução orbital na interface YBCO/LCMO. Fonte: [14]

ao cobre. Experimentos de absorção de raios-X (XAS) ^[14] (figura 26) mostram que o cobre dos planos do YBCO, que para o *bulk* apresenta uma ocupação $3d^9$ com um elétron no orbital $d_{x^2-y^2}$, agora possui um orbital d_{z^2} pelo menos semi-preenchido, pois em ambas as direções (no plano e no eixo c) tem-se um pico de absorção, indicando a presença de buracos em ambos os orbitais. Isso indica uma possível configuração d^8 no cobre, que deve ser considerada também no modelo mínimo.

Em nosso trabalho estudamos a influência do magnetismo, transferência de carga e distorções estruturais induzidas pelo LSMO nos estados dos cobres dos planos Cu-O_2 e das cadeias Cu-O do YBCO, que são os estados próximos ao nível de Fermi e estão associados às excitações de baixa energia no material. Esses estados são bastante sensíveis às mudanças provocadas pela presença de uma interface, podendo ser modificados devido a uma mudança na espessura dos filmes, do tipo de terminação da interface, da ocupação dos orbitais $3d$ do cobre e do manganês, das distorções nos octaedros Mn-O_6 e tetraedros Cu-O_5 e dos diferentes ordenamentos magnéticos possíveis na heteroestrutura. Os resultados obtidos serão listados e discutidos no Capítulo 4 e a interface YBCO/LCMO foi utilizada como

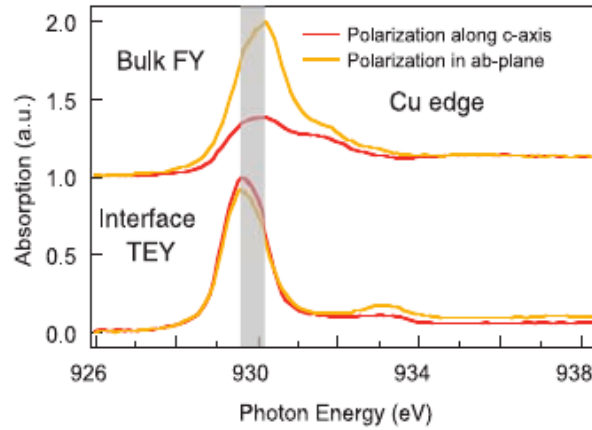


Figura 26 – Espectro de absorção de raios-X (XAS) normalizado para os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} do cobre no YBCO bulk e na interface YBCO/LCMO. Fonte: [14].

referência para a análise de algumas propriedades por ser, do ponto de vista estrutural, bastante próxima à interface YBCO/LSMO e pelo LSMO e LCMO na dopagem $x = 1/3$ terem uma estrutura eletrônica parecida e o mesmo ordenamento magnético.

A ideia principal do nosso trabalho é elencar os elementos principais que influenciam os estados dos planos Cu-O₂ e das cadeias Cu-O na interface em comparação ao YBCO *bulk* na fase normal, de forma a tentar propor uma conexão, mesmo que qualitativa, entre as mudanças na fase normal provocadas pela heteroestrutura, principalmente os ordenamentos magnéticos observados e os resultados experimentais associados à supressão da fase supercondutora.

3 Metodologia

Neste capítulo serão descritas as aproximações teóricas utilizadas para realizar nosso estudo. Do ponto de vista teórico, um material pode ser pensado como um conjunto interagente de elétrons e íons, e suas propriedades, em princípio, podem ser obtidas via a equação abaixo. Nele estão contidas as aproximações feitas a partir da equação de Schrödinger de muitos corpos, $\hat{\mathcal{H}}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\})$, cujo hamiltoniano $\mathcal{H}$ pode ser escrito da forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_I + \hat{V}_{II} + \hat{V}_{eI} + \hat{V}_{ee}, \quad (3.1)$$

com

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 && \text{Energia cinética dos elétrons;} \\ \hat{T}_I &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{m_I} && \text{Energia cinética dos íons;} \\ \hat{V}_{II} &= \sum_{IJ} \frac{Q_I Q_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} && \text{Interação coulombiana íon-íon;} \\ \hat{V}_{eI} &= \sum_{Ii} \frac{q_i Q_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} && \text{Interação coulombiana elétron-íon;} \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} && \text{Interação coulombiana elétron-elétron,} \end{aligned}$$

onde q_i é a carga, m_i é a massa e r_i é a posição do i -ésimo elétron, enquanto Q_I é a carga, m_I é a massa e R_I é a posição do I -ésimo íon

A solução do problema de muitos corpos em questão é impraticável tanto do ponto de vista analítico, quanto numérico. A partir dessa dificuldade, diversas aproximações teóricas foram propostas, de forma a simplificar o problema de muitos elétrons e íons interagentes. Nas próximas seções, serão abordados os comportamentos de cada um dos termos de (3.1) do ponto de vista da teoria

do funcional da densidade (DFT) e da sua formulação com inclusão da repulsão coulombiana estática local (DFT+U).

3.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade usual surge a partir da formulação proposta por Walter Kohn e Lu Sham ^[82] em 1965, com base nos teoremas de Hohenberg-Kohn ^[83] publicados em 1964. Além da formulação principal da teoria, nessa seção serão descritas algumas aproximações posteriores à DFT, de forma a simplificar ainda mais o problema multieletrônico (reduzir o custo computacional e a complexidade do hamiltoniano de Kohn-Sham $\hat{\mathcal{H}}^{KS}$) e possibilitar o estudo de estruturas cada vez mais complexas via implementações numéricas.

3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das principais aproximações para se tratar o problema de muitos íons e elétrons interagentes é a aproximação de Born-Oppenheimer. Como a massa M_I dos íons é ordens de grandeza maior que a massa m_i dos elétrons, podemos tratar os íons como estáticos (já que o centro de massa do sistema elétron-íon é muito próximo do centro atômico) e, dessa forma, a energia cinética dos íons é considerada nula ($\hat{T}_I = 0$).

A interação elétron-íon pode ser reescrita como uma função dependente apenas da distância do elétron ao núcleo, de forma que $\hat{V}_{eI}(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) = \hat{V}_{eI}(\mathbf{r}_i) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ (a interação coulombiana íon-íon é uma constante ($\hat{V}_{II} = cte$) que pode ser incluída no potencial externo). Com isso a contribuição dos núcleos fica contida em um potencial externo que influencia a dinâmica dos elétrons e o hamiltoniano multieletrônico se torna

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (3.2)$$

com $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$ denotando as posições de elétrons em sítios distintos.

3.1.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os dois teoremas propostos por Pierre Hohenberg e Walter Kohn ^[83] em 1964 conectam o potencial externo $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ com a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ do sistema, o que possibilitou uma reinterpretação do problema de muitos corpos a partir do ponto de vista da densidade eletrônica. Abaixo seguem de maneira simplificada os seus enunciados (as provas estão contidas no Apêndice C).

Teorema 1: Para qualquer sistema eletrônico interagente a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\mathbf{r})$ determina unicamente o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, de forma que

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{ext}[\rho_o(\mathbf{r})], \quad (3.3)$$

ou seja, o potencial externo é funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

Teorema 2: Existe um funcional universal para a energia $E[\rho]$ que pode ser definido para qualquer potencial externo V_{ext} , sendo $E[\rho]$ mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\mathbf{r})$, ou seja, $E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_o(\mathbf{r})]$.

Esses teoremas são de suma importância para a construção da DFT proposta por Kohn e Sham. O primeiro teorema garante que podemos representar a energia total como um funcional único da densidade eletrônica e, conseqüentemente, a função de onda de muitos corpos ($\Psi = \Psi[\rho]$). Isso diminui bastante a complexidade do problema, por substituir as $3N$ variáveis necessárias para determinar Ψ , que estão associadas às 3 coordenadas de cada um dos N elétrons, por um problema de 3 variáveis, que estão associadas à distribuição espacial da densidade eletrônica. Já o segundo teorema estabelece um princípio variacional que será muito importante para o ciclo autoconsistente apresentado na próxima seção.

3.1.3 Ansatz e as equações de Kohn-Sham

A partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn, Kohn e Sham ^[82] em 1965 propuseram uma reinterpretação do problema de muitos corpos a partir do mapeamento dele em um sistema referência de elétrons não-interagentes submetidos a um potencial efetivo, como ilustrado na figura 27. Esse mapeamento é conhecido como *ansatz*

de Kohn-Sham e é a partir dele e da interpretação do potencial de Kohn-Sham V^{KS} que o ciclo autoconsistente da DFT é descrito.

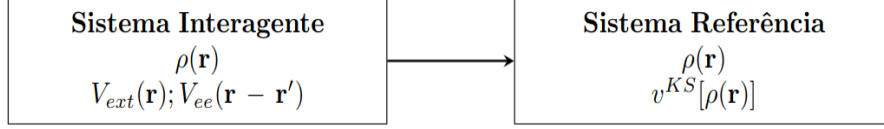


Figura 27 – Ilustração do *ansatz* proposto por Kohn e Sham: nele o sistema interagente é mapeado num não interagente com um potencial efetivo V^{KS} que preserve a densidade eletrônica do hamiltoniano original.

Kohn e Sham propuseram uma representação para a interação coulombiana, de forma que o potencial sentido pelos elétrons agora é um potencial efetivo v_{KS} da forma

$$v_{KS} = v_{ext} + v_H + v_{xc}, \quad (3.4)$$

com

$$v_H = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{Potencial eletrostático de Hartree;} \quad (3.5)$$

$$v_{xc} = v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{Funcional de troca e correlação (desconhecido).} \quad (3.6)$$

Assim, o problema multieletrônico passa a ser interpretado a partir de um sistema de quasi-elétrons não interagentes, com a informação sobre a interação eletrônica contida no potencial de troca e correlação v_{xc} , que pode ser aproximado em termos da densidade eletrônica e suas derivadas.

Utilizando o potencial eletrônico efetivo, o hamiltoniano de muitos corpos se torna

$$\hat{\mathcal{H}}^{KS}[\rho] = \hat{T} + \hat{V}^{KS}[\rho] = \hat{T} + \hat{V}_{ext}[\rho] + \hat{V}_H[\rho] + \hat{V}_{xc}[\rho], \quad (3.7)$$

com uma energia para o estado fundamental da forma

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.8)$$

Introduzindo os autoestados de Kohn-Sham ψ_i , podemos reescrever a densidade eletrônica como $\rho = \sum_i^{occ} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$ e, dada essa densidade, os termos de (3.8) se

tornam

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \sum_i^{occ} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (3.9)$$

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int \sum_i^{occ} \psi_i^*(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | v(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle, \quad (3.10)$$

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \int \int \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.11)$$

Se assumirmos que os ψ_i são ortonormais, ou seja, $\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}$, podemos definir um funcional auxiliar $F[\psi_i]$ da forma

$$F[\psi_i] = E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.12)$$

no qual os ϵ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange associados ao vínculo da ortonormalidade.

Minimizando $F[\psi_i]$ com relação a um ψ_i^* qualquer temos que

$$\frac{\delta F[\psi_i]}{\delta \psi_i^*} = 0 \Rightarrow \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \psi_i^*} - \epsilon_i \psi_i = 0, \quad (3.13)$$

com ϵ_i sendo os autovalores de Kohn-Sham. Agora resta determinar $\delta E/\delta \psi_i^*$, o que consiste, na verdade, na determinação de $\delta T/\delta \psi_i^*$, $\delta V_{ee}/\delta \psi_i^*$ e $\delta V_{ext}/\delta \psi_i^*$, descritos como

$$\begin{aligned} \frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \psi_i^*} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}); \\ \frac{\delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \psi_i^*} &= \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \psi_i^*} = \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc} \right] \psi_i(\mathbf{r}); \\ \frac{\delta V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \psi_i^*} &= v(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Utilizando (3.4) e substituindo os termos acima em (3.13), reduzimos o problema eletrônico às equações

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}[\rho(\mathbf{r})] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}); \quad (3.14)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.15)$$

As equações (3.14) e (3.15) são chamadas equações de Kohn-Sham e, para o cálculo da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$, é empregado um ciclo autoconsistente, como o esquematizado na figura 28. O ciclo consiste em uma atualização da densidade eletrônica até um valor que minimize o funcional energia total. Mesmo com as equações de Kohn-Sham estando numa forma muito mais simplificada que a equação de Schrödinger de muitos corpos (3.1), por levarem o problema de $3N$ variáveis em um problema de 3 ($\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rightarrow \Psi[\rho(\mathbf{r})]$), solucionar esse hamiltoniano computacionalmente para sistemas mais complexos (com muitos átomos na célula unitária) é um grande desafio e algumas outras aproximações são necessárias, como será descrito nas próximas seções. Além disso, o funcional de troca e correlação V_{xc} possui algumas descrições distintas, que também serão discutidas posteriormente.

3.1.4 Teorema de Hellmann-Feynman

O teorema de Hellmann-Feynman^[84] (a prova está contida no Apêndice C) associa as derivadas da energia média de um sistema quântico com as derivadas do seu hamiltoniano.

Teorema: Caso tenhamos um hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_\lambda$ dependente de um parâmetro λ , com autovalores E_λ e autovetores $|\psi_\lambda\rangle$ de forma que

$$\hat{\mathcal{H}}_\lambda |\psi_\lambda\rangle = E_\lambda |\psi_\lambda\rangle \quad \text{e} \quad \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = 1, \quad (3.16)$$

a derivada da energia E_λ com relação ao parâmetro λ é da forma

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{\mathcal{H}}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle. \quad (3.17)$$

Dado o teorema de Hellmann-Feynman, se tomarmos o parâmetro λ como uma direção qualquer x_i , podemos obter a força F_i nessa direção

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} = -\left\langle \psi \left| \frac{d\hat{\mathcal{H}}}{dx_i} \right| \psi \right\rangle, \quad (3.18)$$

o que nos permite realizar cálculos de relaxação estrutural, que consistem em ciclos autoconsistentes da DFT para diversas distribuições espaciais dos íons de forma a minimizar, além da energia total eletrônica, a força atuando nos núcleos.

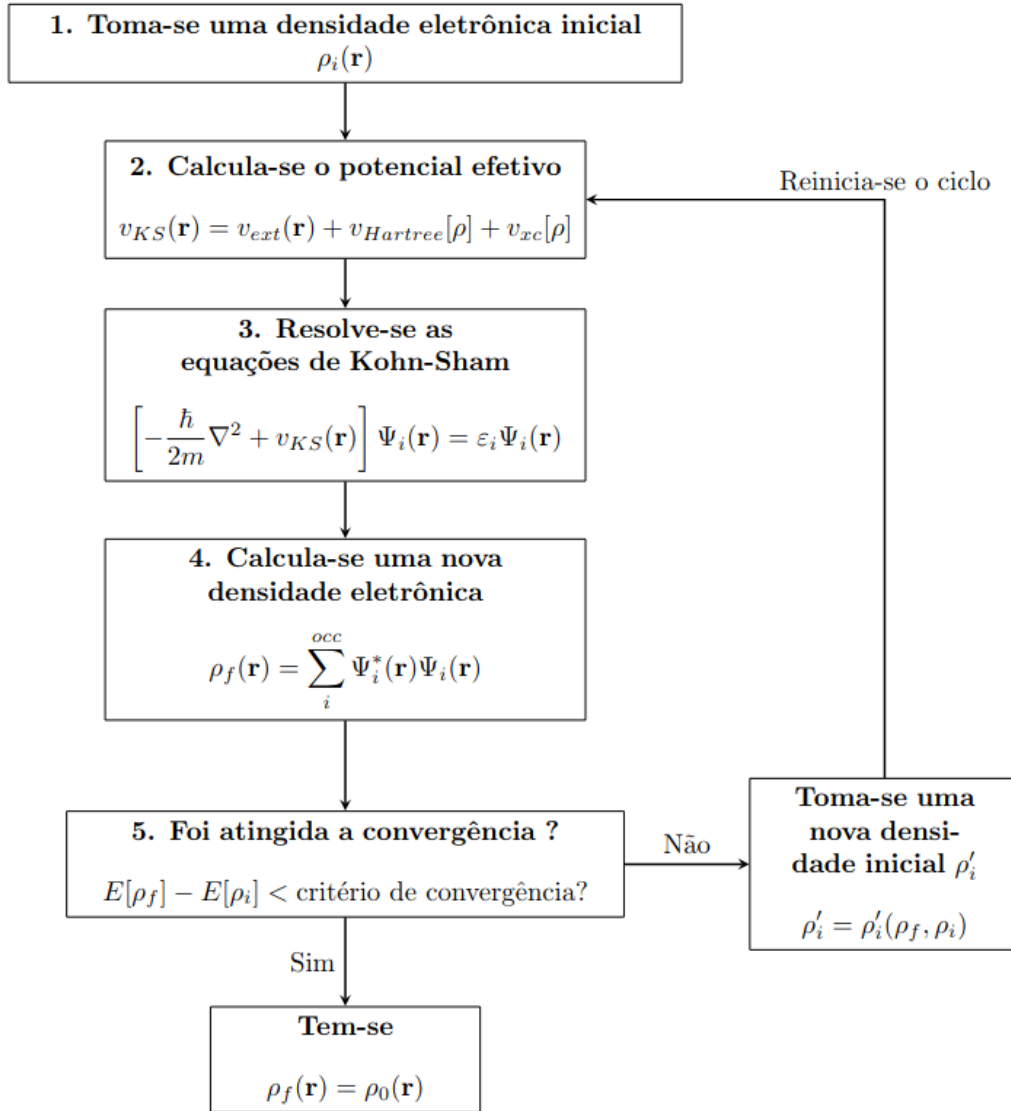


Figura 28 – Ciclo autoconsistente da DFT

3.1.5 Aproximações para o potencial de troca e correlação

A determinação do potencial de troca e correlação $v_{xc}[\rho]$, assim como a expressão para a energia cinética eletrônica no sistema interagente, são alguns dos grandes desafios da DFT, existindo diversas interpretações para sua descrição em termos da densidade eletrônica ρ . Abordaremos a seguir um pouco sobre as interpretações mais comuns utilizadas, sendo a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA), que foi a utilizada em meu trabalho.

3.1.5.1 Aproximação da Densidade de Local (LDA)

A aproximação da densidade local parte dos resultados obtidos por Llewellyn Thomas e Enrico Fermi ^[85] para um gás de elétrons homogêneo (densidade constante). A energia cinética por volume no gás homogêneo t_h , dada uma densidade eletrônica ρ constante, é da forma

$$t_h(\rho) = \frac{3}{5}(3\pi)^2 \rho^{5/3}. \quad (3.19)$$

Então para o sistema não homogêneo, Kohn e Sham propuseram que a energia cinética por volume t_{nh} seria da forma

$$t_{nh}(\mathbf{r}) \approx t_h[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{5}(3\pi)^2 [\rho(\mathbf{r})]^{5/3}, \quad (3.20)$$

resultando em uma energia cinética eletrônica T_e^{LDA} para a LDA da forma

$$T_e^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int t_{nh}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.21)$$

Thomas e Fermi também calcularam o termo de troca no sistema homogêneo $\varepsilon_x^h(\rho)$ para uma dada densidade eletrônica, reinterpretado na LDA de maneira análoga à energia cinética

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{nh}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.22)$$

A obtenção do termo de correlação por volume ε_c para o gás homogêneo não é direta, sendo obtida pelo método de Monte Carlo quântico na década de 80

por David Ceperley e Berni Alder^[86] e, posteriormente, parametrizada por John Perdew e Alex Zunger^[87], ficando na forma

$$\varepsilon_c^{PZ}[\rho] = \begin{cases} A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s & r_s \leq 1 \\ \gamma / (1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s) & r_s > 1, \end{cases} \quad (3.23)$$

com $r_s = [3/(4\pi\rho)]^{1/3}$ e os coeficientes A , B , C , D , γ , β_1 e β_2 indicados na referência [87]. Assim o termo de correlação na LDA se torna

$$E_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c^{PZ}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.24)$$

Dado que conhecemos os termos de troca E_x^{LDA} e correlação E_c^{LDA} para a LDA, podemos escrever o termo de troca e correlação E_{xc}^{LDA} na aproximação como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.25)$$

com $\varepsilon_{xc}^h = \varepsilon_x^h + \varepsilon_c^{PZ}$ sendo o termo de troca e correlação para o gás de elétrons homogêneo. A partir do funcional energia de troca e correlação (3.25) podemos obter o potencial de troca e correlação da LDA

$$v_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial \varepsilon_{xc}^h[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho}. \quad (3.26)$$

As equações e definições que compõem a LDA não levam em conta sistemas com quebra de degenerescência de spin (sistemas magnéticos). Para descrever materiais magnéticos na aproximação, são necessárias algumas mudanças, de forma a tratar elétrons com ordenamentos de spin distintos (*up* ou *down*) de maneira diferente. A generalização da LDA para sistemas com uma variável de spin é chamada aproximação da densidade de spin local (LSDA) e consiste em dividir a densidade eletrônica total ρ em

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}, \quad (3.27)$$

com $\rho_{\uparrow}$ sendo a densidade de elétrons com spin *up* e $\rho_{\downarrow}$ a densidade de elétrons com spin *down*. Dessa forma os efeitos dos diferentes spins nos termos da energia são tratados separadamente, e o termo de troca e correlação se torna

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.28)$$

3.1.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A LDA é uma boa aproximação para sistemas cuja distribuição eletrônica é mais próxima de algo homogêneo, ou seja, a densidade eletrônica é bastante isotrópica e as contribuições dos termos de troca e correlação só são relevantes localmente. Para sistemas heterogêneos, a aproximação por um gás homogêneo começa a apresentar problemas, já que contribuições das derivadas da densidade eletrônica passam a se tornar relevantes para a descrição do termo de troca e correlação, sendo geralmente utilizada a aproximação do gradiente generalizado V_{xc}^{GGA} para sua descrição.

A GGA inclui o caráter não homogêneo da densidade eletrônica ao adicionar efeitos do seu gradiente nos funcionais de energia e, consequentemente, no potencial de troca e correlação. Partindo do proposto por Thomas e Fermi, podemos considerar a não homogeneidade do sistema, de uma maneira mais simples, ao se adicionar a primeira correção do gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ^[85] na energia cinética eletrônica do sistema T_e^{GGA} e no funcional energia de troca E_x^{GGA}

$$T_e^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] \approx T_e^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{4} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}, \quad (3.29)$$

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] \approx E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] - \frac{10}{216\pi(3\pi)^{1/3}} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{[\rho(\mathbf{r})]^{4/3}} d^3\mathbf{r}. \quad (3.30)$$

O termo de correlação E_c^{GGA} da aproximação do gradiente generalizado é obtido por simulações numéricas (de maneira análoga à E_c^{LDA}), por não ser possível obtê-lo explicitamente dada sua complexidade. Uma parametrização comum para a energia de correlação, que foi a utilizada em nosso trabalho, é a proposta por John Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof (PBE) ^[88] em 1996. Diferentemente das aproximações semi-empíricas utilizadas antes de sua criação (*e.g* a formulação PW91 proposta por John Perdew e Yue Wang ^[89] em 1991), todos os parâmetros da aproximação são constantes fundamentais. A correlação segundo a parametrização PBE é da forma

$$E_c^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_c(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)], \quad (3.31)$$

com as funções ε_c e H , assim como as variáveis r_s , ζ e t indicadas na referência ^[88].

Assim pode-se escrever o funcional energia de troca e correlação para a GGA-PBE como

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{PBE}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.32)$$

e, caso o sistema tenha magnetismo, basta decompor as integrais na densidade em termos dependentes de $\rho_\uparrow$ e $\rho_\downarrow$, de forma que o termo de troca e correlação, que antes era funcional de ρ e $\nabla\rho$, passa a ser

$$E_{xc}^{GGA+spin} = E_{xc}^{GGA+spin}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow]. \quad (3.33)$$

3.1.6 Pseudopotenciais

Para solucionar o potencial externo ao qual os elétrons das camadas mais externas estão expostos, precisamos determinar os potenciais dos núcleos dos íons que compõem o sistema e resolver o potencial dos elétrons nas camadas mais internas (que são chamados de elétrons do *core*). Esse processo é mais custoso numericamente, exigindo uma capacidade maior de processamento em sistemas com muitos átomos na célula unitária e com muitos estados pertencentes ao *core*. As aproximações de pseudopotencial buscam aumentar a eficiência dos cálculos DFT ao se reescrever o potencial eletrônico externo como uma parte 'artificial', que está contida em $r < r_{core}$, ou seja, dentro do *core*, e uma parte 'real' em $r > r_{core}$, equivalente ao potencial externo do átomo.

As aproximações de pseudopotenciais também criam pseudofunções de onda ψ_{pseudo} , que são soluções das equações de Kohn-Sham para $r < r_{core}$, ou seja, são soluções para os pseudopotenciais V_{pseudo} . A ideia do comportamento das pseudofunções de onda e dos pseudopotenciais em comparação com os cálculos sem a aproximação está ilustrada na figura 29. Para se gerar um pseudopotencial atômico, é necessário um cálculo para a densidade eletrônica do átomo incluindo os elétrons do *core* (chamado também de cálculo *all-electron*) e, para o pseudopotencial ser eficiente e transferível (pode-se utilizar o mesmo pseudopotencial para sistemas diferentes com uma espécie atômica em comum), algumas condições são necessárias:

- A pseudofunção de onda ψ_{pseudo} não pode possuir descontinuidades, ou seja, deve ser suave em $r < r_c$,

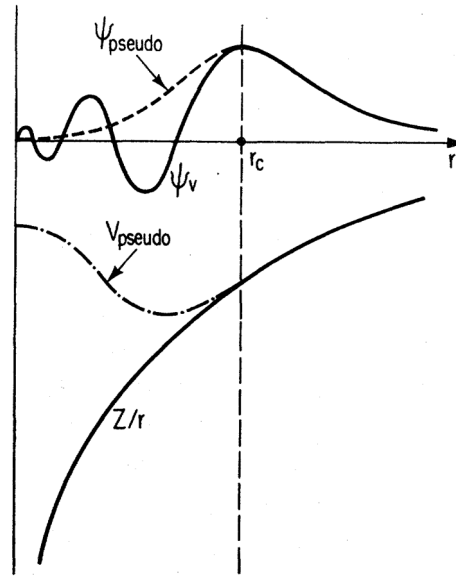


Figura 29 – Exemplo de um pseudopotencial V_{pseudo} , assim como sua respectiva pseudofunção de onda ψ_{pseudo} , r_c é o raio do *core*. Fonte: [90]

- Fora do *core* ($r > r_c$) a pseudofunção de onda ψ_{pseudo} deve ser equivalente à obtida no cálculo *all-electron*,
- Os autovalores associados aos elétrons de valência devem ser equivalentes para o cálculo de pseudopotencial e *all-electron*,
- As derivadas logarítmicas (f'/f) de ambas as funções de onda, assim como as derivadas primeiras na energia, devem concordar para $r > r_c$ (continuidade).

Os pseudopotenciais são gerados e testados a partir dos resultados experimentais para os materiais (e.g *gap*, *bulk modulus*, parâmetros cristalinos, ...), mas, antes de descrever melhor suas características, é necessário indicar uma base para a representação dos autoestados de Kohn-Sham. Uma das possíveis bases, que foi a utilizada em nosso trabalho, é a base de ondas planas, cuja descrição é apresentada na próxima subseção.

3.1.6.1 Base PW

Pode-se obter a solução radial^[91] (utilizando cálculos DFT Kohn-Sham) do comportamento eletrônico em um átomo ao se resolver equações da forma

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v^{KS} \right] \phi_{nl}(r) = \epsilon_{nl} \phi_{nl}(r), \quad (3.34)$$

com a densidade eletrônica dada por $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{nl} \frac{2l+1}{r^2} |\phi_{nl}(\mathbf{r})|^2$, mas, antes, precisa-se expandir os autoestados $\phi(\mathbf{r})$ em uma base apropriada.

A base de ondas planas^[90] (PW) consiste em descrever os autoestados como combinações de estados de Bloch^[90], ou seja, combinações de funções periódicas (com a periodicidade $\mathbf{R}$ da célula unitária) e funções constituídas de ondas planas

$$\phi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_i(\mathbf{r}), \quad (3.35)$$

com $\phi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \phi_i(\mathbf{R})$, $\mathbf{k}$ sendo o vetor de onda da parte periódica e f_i sendo uma combinação linear de ondas planas da forma

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.36)$$

sendo $\mathbf{K}$ associado ao vetor de onda das ondas planas. Dessa maneira podemos reescrever ϕ_i como

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{i\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.37)$$

Essas ondas planas nos possibilitam a escolha de uma nova escala de energia, pois a energia cinética eletrônica $T_e \propto \mathbf{K}^2$. Como a periodicidade da rede é determinada pela célula unitária ($\mathbf{k}_{max}$ é constante), podemos truncar os valores de $\mathbf{K}$ (*cutoff*) ao escolher uma energia cinética máxima E_c (energia de *cutoff*) para as ondas planas

$$E_c > |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2, \quad (3.38)$$

então a escolha da base de ondas planas é unicamente determinada por E_c .

Se utilizarmos uma base de ondas planas para descrever as funções de onda, sendo a mais comumente utilizada nas implementações numéricas dos diferentes pacotes disponíveis, a solução para o sistema na região $r < r_c$ oscila muito. Isso

ocorre pois todos os estados, no sistema sem a aproximação de pseudopotencial, devem ser ortogonais entre si, exigindo uma base muito grande (alto valor de E_c) para a descrição correta dos autoestados de Kohn-Sham, aumentando o custo computacional do cálculo. Caso a aproximação de pseudopotencial seja usada, a base necessária para descrever os estados é muito menor (menor valor de E_c), gerando uma grande redução do custo computacional da DFT.

3.1.6.2 Pseudopotenciais PAW

Existem diversas maneiras de se gerar pseudopotenciais obedecendo às exigências indicadas anteriormente, então três principais tipos de pseudopotenciais podem ser listados: norma conservada ^[92], *ultrasoft* ^[93] e projetor de ondas aumentadas (PAW).

Os pseudopotenciais PAW ^[94] são construídos diretamente a partir dos cálculos *all-electron*, não sendo necessárias outras parametrizações para as densidades. Eles partem de uma conexão entre as funções de onda *all-electron* $|\psi_n\rangle$ e as pseudofunções de onda $|\tilde{\psi}_n\rangle$ da forma

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{\rho}_i | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (3.39)$$

com os ϕ_i 's sendo orbitais atômicos, $\tilde{\phi}_i = \phi_i$ dentro do *core* ($r < r_{core}$) e $d\tilde{\phi}_i/dr = d\phi_i/dr$ fora dele ($r > r_{core}$). Os ρ_i são estados auxiliares duais às ondas parciais, de forma que

$$\langle \tilde{\rho}_i | \tilde{\phi}_{ij} \rangle = \delta_{ij}, \quad (3.40)$$

com isso pode-se reescrever a densidade eletrônica *all-electron* $n(\mathbf{r})$ em termos de uma pseudodensidade $\tilde{n}(\mathbf{r})$ e de duas densidades locais auxiliares n^1 e $\tilde{n}^1$ da forma

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}). \quad (3.41)$$

A pseudodensidade $\tilde{n}$ é calculada diretamente das pseudofunções de onda expandidas em uma rede de ondas planas

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (3.42)$$

com f_n sendo a distribuição de Fermi-Dirac para os estados ocupados. n^1 e $\tilde{n}^1$ são locais, e devem ser calculadas em uma rede radial auxiliar

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle, \quad (3.43)$$

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle, \quad (3.44)$$

com $\rho_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{\rho}_i \rangle \langle \tilde{\rho}_j | \tilde{\psi}_n \rangle$.

Dadas as novas expressões para a densidade e para a função de onda, é possível reescrever os termos do funcional energia total *all-electron*

$$E = \sum_n f_n \langle \psi_n | -\frac{1}{2} \Delta | \psi_n \rangle + E_{Hartree}[n + n_Z] + E_{xc}[n], \quad (3.45)$$

com n_Z sendo a densidade eletrônica dos íons. Assim, basta obter novas expressões para o funcional de Hartree $E_{Hartree}$ (potencial externo) e para o termo de troca e correlação E_{xc} em termos das novas densidades. Para isso são necessárias as densidades auxiliares n_c , $\tilde{n}_c$, n_{Zc} e $\tilde{n}_{Zc}$, que estão associadas aos estados dentro do *core*.

A densidade n_{Zc} é a soma das densidades no *core*, ou seja, $n_{Zc} = n_Z + n_c$ e a pseudo densidade $\tilde{n}_{Zc}$ dever ser construída de forma que

$$\int_{core} n_{Zc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{core} \tilde{n}_{Zc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.46)$$

e precisamos de uma densidade de carga de compensação $\hat{n}$ para corrigir os momentos de multipolo dentro do *core*. Assim podemos escrever as densidades totais n_T , $\tilde{n}_T$, n_T^1 e $\tilde{n}_T^1$, que associam as densidades dentro e fora do *core* e são da forma

$$\begin{aligned} n_T &= \tilde{n}_T + n_T^1 - \tilde{n}_T^1; \\ \tilde{n}_T &= \tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}; \\ n_T^1 &= n^1 + n_{Zc}; \\ \tilde{n}_T^1 &= \tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}. \end{aligned}$$

Por fim, podemos reescrever a energia total E como

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1, \quad (3.47)$$

com $\tilde{E}$, E^1 e $\tilde{E}^1$ explicitamente escritos em termos das densidades auxiliares na referência [94]. Além disso, em [94] são indicadas as expressões para as forças $\mathbf{F}$ nesses sistemas, calculadas a partir de E

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}}, \quad (3.48)$$

com $\mathbf{R}$ associado às posições dos íons.

3.2 O método DFT+U

Mesmo com o grande sucesso na descrição de muitos materiais a DFT falha ao não descrever propriamente as propriedades eletrônicas de alguns materiais, como os que possuem fases isolantes correlacionadas [5], [11]. Nesse caso o método falha na descrição do estado fundamental desses materiais. Os momentos locais tendem a ser muito pequenos e, em materiais relativamente covalentes, o magnetismo desaparece ao se usar DFT, enquanto, na verdade, estes sistemas podem apresentar antiferromagnetismo.

É conhecido que a física de muitos desses sistemas pode ser descrita pelo modelo de Hubbard multibandas (e.g. modelo $p-d$) e pelo modelo de Anderson [2], já que assumem elétrons d e f fortemente correlacionados sob ação de interações locais. O modelo de Hubbard em sua forma mais simples corresponde ao hamiltoniano

$$H^{Hubbard} = -t \sum_{ij\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (3.49)$$

com t sendo um parâmetro de *hopping* associado à energia cinética de um elétron de spin $\sigma = \uparrow$ ou $\sigma = \downarrow$ ao mover entre os sítios vizinhos i e j , $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) cria (destrói) um elétron de spin σ no sítio i , $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ é o operador número e o parâmetro U Hubbard [4] é definido como:

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) = [E(d^{n+1}) - E(d^n)] - [E(d^n) - E(d^{n-1})], \quad (3.50)$$

ou seja, o gasto energético para se colocar dois elétrons no mesmo sítio (nesse caso elétrons d) considerando uma repulsão coulombiana local.

A DFT+U surge como um tratamento de campo médio estático para U , assumindo valores de U constantes para um dado orbital correlacionado de um átomo.

Para algumas propriedades de sistemas correlacionados, essa abordagem DFT+U é bastante precisa, como para a correção do espectro do NiO ^[95], para a descrição de fenômenos de fotoemissão no NdCuO₄ ^[96], para entender melhor os efeitos de dopagem por átomos com orbitais correlacionados ^[97] e para os exemplos contidos no Capítulo 2, que são as descrições razoáveis dos *gaps* isolantes do LMO e YBCO($\delta = 1$), assim como dos momentos magnéticos dos manganeses e cobres nesses materiais.

A DFT proposta por Kohn e Sham é constituída por uma teoria de campo-médio fracamente acoplada, assumindo implicitamente que interações (como U) são pequenas se comparadas à largura de banda W . Porém, em um isolante de Mott, ocorre o oposto. E também é conhecido que teorias de campo-médio podem descrever algumas propriedades de sistemas fortemente interagentes se efeitos de correlação forem adicionados de maneira estática, em particular no caso semi-preenchido.

Considerando o sistema de uma banda d de elétrons correlacionados, sujeitos a uma interação do tipo Hubbard da forma

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i U n_{di\sigma} n_{di-\sigma}, \quad (3.51)$$

sendo $n_{di\sigma}$ o operador número do elétron d no sítio i com spin σ , pode-se reescrever $\mathcal{H}_1$ a partir de uma formulação de campo médio (MF), desconsiderando as flutuações em torno dos valores médios de ocupação para os elétrons de spin para cima $\langle n_{i\uparrow} \rangle$ e para baixo $\langle n_{i\downarrow} \rangle$ $\langle n_{i\sigma} | n_{i\sigma} \rangle$,

$$\mathcal{H}_I^{MF} = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ U [n_i(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) - m_i(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})] - \frac{U}{4} (n_i^2 - m_i^2) \right\}, \quad (3.52)$$

$$= \sum_i U \left(\langle n_{i\sigma} \rangle n_{i-\sigma} + \langle n_{i-\sigma} \rangle n_{i\sigma} - \frac{\langle n_{i\sigma} \rangle \langle n_{i-\sigma} \rangle}{2} \right), \quad (3.53)$$

com $n_i = \langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle$ e $m_i = \langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle$.

Olhando para o caso $U \gg W$ e $n_i \rightarrow 1$ (dupla ocupação), o estado com dupla ocupação é desfavorável energeticamente, com energia $E_0 \approx U/4$, enquanto para $m_i \rightarrow 1$ (ocupação simples), $E_0 \approx 0$. A banda d no caso semi-preenchido se divide em uma parte ocupada e uma parte desocupada localizadas em $-U/2$ e $U/2$ respectivamente e o sistema possui um gap de valor U . No caso com polarização

de spin a probabilidade de um sítio ser ocupado por elétron de spin oposto ao já existente no sítio tende a 0 com $m_i \rightarrow 1$, não permitindo dupla ocupação, porém, isso não indica que a teoria de campo-médio funciona bem nos casos intermediários e nem que é "exata". Nesse regime intermediário $U \propto W$ surgem problemas, já que não é possível assumir uma polarização de spin completa, então os elétrons podem se redistribuir pelos graus de liberdade do sistema e as soluções do campo-médio polarizadas tendem a superestimar a localização eletrônica.

Num modelo de campo-médio é fácil considerar a degenerescência das bandas d e f porém, em um sistema não-degenerado nos orbitais e em spin, o termo Hubbard ^[4] (sem considerar o acoplamento Hund ^[37]) pode ser reescrito como

$$\mathcal{H}_1 = \frac{U}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} n_{im\sigma} n_{im'-\sigma}, \quad (3.54)$$

com m sendo um índice associado ao orbital.

Se considerarmos apenas a polarização de spin, o estado fundamental do campo-médio só é preciso para o caso semi-preenchido. Negligenciando degenerescências de partícula única (campo de ligação), a ocupação dos orbitais dada uma polarização de spin é a mesma

$$n(r) = \frac{n}{N} \quad , \quad n < N \text{ para spins } \uparrow; \quad (3.55)$$

$$n(r) = \frac{n - N}{N} \quad , \quad N \leq n \leq 2N \text{ para spins } \downarrow, \quad (3.56)$$

então a energia de campo médio é

$$E \approx \frac{U}{2} \left(1 - \frac{1}{N}\right) n^2 \quad , \quad n \leq N; \quad (3.57)$$

$$E \approx \frac{U}{2} \left(1 - \frac{1}{N}\right) n^2 + U(n - N) \quad , \quad n \geq N. \quad (3.58)$$

Como o *gap*, nesse caso, existe apenas entre estados com spin diferente, temos metais (ou isolantes com *gap* de partícula única) exceto para o caso semi-preenchido. Normalmente em cálculos práticos, as densidades de carga atômicas são esféricas e, nesse caso, os potenciais de Hartree e de troca e correlação são afetados pela densidade média de carga e apenas a polarização de spin aparece. Se considerarmos o caráter não esférico dos orbitais, os potenciais dependerão deles, resolvendo o

problema da metalicidade para alguns casos, porém essas correções devido ao caráter não-esférico dos potenciais geralmente são pequenas ($\Delta J \sim 0.1eV$) e dependem de uma descrição correta do acoplamento Hund.

Se adicionarmos o U Hubbard, a melhor solução para o $\mathcal{H}_1$ de campo-médio no limite totalmente localizado é ocupando n orbitais específicos em cada átomo, pois a presença do U nesse caso tende a favorecer ou uma ocupação nula, ou uma ocupação inteira, portanto

$$E_0 \approx \frac{UN(N-1)}{2}, \quad (3.59)$$

com N sendo o número de elétrons em um dado orbital localizado. Esses orbitais ocupados são separados dos desocupados por um *gap* U e os sistemas se tornam isolantes. Esse efeito de correlação acima, já incluso na DFT deve ser considerado ao se escrever a energia total na DFT+U.

Existem algumas formulações distintas para a inclusão do parâmetro U , como as propostas por Alexander Lichtenstain^[16] e por Sergei Dudarev^[98]. Em nosso trabalho utilizamos a forma rotacionalmente invariante proposta por Lichtenstain, que será descrita com mais detalhes na subseção abaixo.

3.2.1 A LSDA+U proposta por Lichtenstain

A LSDA+U, como o proposto por Alexander Lichtenstain, consiste em escrever a energia total E^{LSDA+U} na forma

$$E^{LSDA+U}[n^\sigma, n^0] = E^{LSDA}[n^0] + E^U[n^\sigma] - E^{dc}[n^\sigma], \quad (3.60)$$

onde se é adicionada uma correlação à lá Hartree-Fock E^U e compensa-se o termo de dupla contagem E^{dc} (já presente na DFT). Esse tratamento da energia vem como uma tentativa de corrigir a descrição de efeitos de polarização orbital que ocorrem em alguns materiais correlacionados (*e.g* alguns cupratos e outras perovskitas). Como os orbitais d e f estão mais localizados e, portanto, pode-se esperar que terão um comportamento mais próximo de um orbital atômico, podemos expandir as funções de onda associadas a esses orbitais em uma base $|nlm\sigma\rangle$, com i indicando o sítio atômico, n o número quântico principal, l o número quântico de momento angular, m o índice associado ao orbital e σ o spin do estado.

A densidade n^0 é a obtida em um cálculo DFT convencional, como a definida em (3.15), e n^σ pode ser descrita (i, n e l constantes) como

$$n_{mm'}^\sigma = \langle \psi_m^\sigma | m \rangle \langle m' | \psi_{m'}^\sigma \rangle, \quad (3.61)$$

onde $|\psi_m^\sigma\rangle$ são estados obtidos a partir de um cálculo DFT. Dessa forma, o termo E^U pode ser descrito como

$$E^U[n^\sigma] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}\sigma} \{ \langle mm'' | V_{ee} | m' m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m'' m'''}^{-\sigma} + (\langle mm'' | V_{ee} | m' m''' \rangle - \langle mm'' | V_{ee} | m''' m' \rangle) n_{mm'}^\sigma n_{m'' m'''}^\sigma \},$$

com V_{ee} sendo o potencial coulombiano blindado, e o termo E^{dc} fica da forma

$$E^{dc}[n^\sigma] = \frac{1}{2} \{ U n(n-1) - J[n^\uparrow(n^\uparrow-1) + n^\downarrow(n^\downarrow-1)] \},$$

com $n = n^\uparrow + n^\downarrow$ e J sendo o acoplamento de spin.

Lichtenstain também descobriu serem necessárias correções nos potenciais desses orbitais correlacionados, então deve ser adicionado um termo da forma

$$V_{mm'}^\sigma = \sum_{m'' m'''} [\langle mm'' | V_{ee} | m' m''' \rangle n_{m'' m'''}^{-\sigma} + (\langle mm'' | V_{ee} | m' m''' \rangle - \langle mm'' | V_{ee} | m''' m' \rangle) n_{m'' m'''}^\sigma] - U(n-1/2) + J(n^\sigma-1/2),$$

ao potencial v^{KS} da DFT convencional nesses orbitais. Para determinar as médias associadas ao potencial coulombiano blindado V_{ee} , são utilizadas integrais de Slater F^k e funções a_k associadas aos orbitais atômicos, ficando

$$\langle mm'' | V_{ee} | m' m''' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F^k \quad (3.62)$$

e as expressões para os a 's e F 's estão contidas na referência [16].

4 Resultados

O objetivo principal de nosso trabalho foi o de analisar as heteroestruturas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) / $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) controlando a espessura tanto do YBCO quanto do LSMO. Para compreender o comportamento dos estados eletrônicos de ambos os componentes da interface, foram feitos cálculos para o *bulk* dos materiais em diferentes fases, tanto estruturais quanto magnéticas. Os resultados obtidos para o YBCO e para o LSMO isolados foram utilizados como comparação para observar as mudanças que a presença da interface causa nos estados $\text{Cu-}3d$ do YBCO e $\text{Mn-}3d$ do LSMO. Esse capítulo consistirá em uma primeira seção direcionada para os *bulks* e uma segunda seção descrevendo os resultados que obtivemos para as heteroestruturas, comparando com o já obtido na literatura. Ao final de cada subseção serão resumidos os principais resultados elencados.

Os cálculos foram realizados utilizando o pacote *Vienna ab initio Studio Package* (VASP), com aproximação de pseudopotenciais PAW e aproximação GGA-PBE para o funcional de troca e correlação. Os cálculos DFT+U foram realizados segundo a aproximação rotacionalmente invariante proposta por Lichtenstein *et al.* [16], utilizando $U = 8\text{eV}$ e $J = 1.34\text{eV}$ para os orbitais $3d$ do cobre e $U = 5\text{eV}$ e $J = 1\text{eV}$ para os orbitais $3d$ do manganês, como utilizado nas referências [59] e [11] respectivamente.

4.1 *Bulks*

Para entender melhor a física de interfaces e reconhecer os fenômenos emergentes, é necessário conhecer a física dos constituintes das heteroestruturas, ou seja, os materiais em seu estado *bulk*. Essa seção consiste nos resultados obtidos via cálculos DFT e DFT+U, utilizados para compreender as propriedades eletrônicas e magnéticas do YBCO e LSMO, assim como as transições magnéticas (AFM-Não magnética no YBCO e AFM-FM no LSMO). Inicialmente fizemos cálculos para

as estruturas cristalográficas experimentais e, posteriormente, obtivemos estruturas otimizadas com ambos os métodos, com as estruturas sendo otimizadas via relaxação das posições atômicas e dos parâmetros de rede livres.

Para descrever corretamente os octaedros MnO_6 do LMO e LSMO, não podemos utilizar uma célula unitária convencional (com parâmetros 1×1 no plano xy), portanto, para esses sistemas, foi utilizada uma supercélula de dimensões $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ no plano xy , como ilustrado na figura 30.

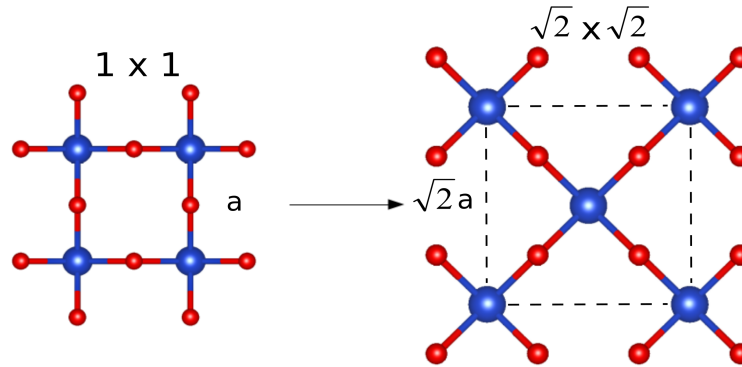


Figura 30 – Representação da geometria $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ utilizada nas estruturas com distorções dos octaedros MnO_6 .

4.1.1 LSMO

Para o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ estudamos os casos com $x = 0$ (LMO $\Rightarrow$ isolante AFM) e $x = 1/3$ (LSMO $\Rightarrow$ *half-metal* FM), de modo a compreender melhor a transição metal-isolante e a transição AFM-FM, tendo como foco o comportamento dos estados do manganês nas diferentes dopagens. Vemos nesse caso que temos uma transição de uma fase isolante AFM para uma fase metálica FM. Essa transição pode ser observada no diagrama de fases ilustrado na figura 17.a) e ocorre ao se dopar o LMO com estrôncios, que substituem os lantânios na estrutura.

Para o caso de $x = 0$, caso seja feito um cálculo DFT padrão para o sistema, obtém-se um estado metálico, o que não é observado experimentalmente^[11]. Visto isso, foram feitos cálculos DFT+U para o LMO relaxado a partir dos parâmetros de rede experimentais (tabela 1). A estrutura pertence ao grupo de simetria P_{bnm} segundo a notação de Hermann-Mauguin^[99] (H-M), portanto apenas os parâmetros

cristalográficos a , b e c são relevantes ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Foi utilizada uma estrutura com dimensões $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}b$ no plano, para representar o ordenamento antiferromagnético e as distorções estruturais nos octaedros MnO_6 corretamente.

Parâmetro	Experimental[Å]	DFT+U <i>free</i> [Å]
a	3.891	3.905(+0.014)
b	4.063	4.064(+0.001)
c	3.878	3.857(-0.021)

Tabela 1 – Parâmetros cristalográficos para o LMO, entre parênteses estão as diferenças com relação aos valores experimentais.

A densidade de estados projetada (PDOS) obtida nos orbitais $4f$ do lantânio, $3d$ do manganês e $2p$ do oxigênio está ilustrada na figura 31.a). Os estados próximos ao nível de Fermi estão associados aos elétrons $3d$ do manganês, e o *gap* se forma para os estados majoritariamente associados aos orbitais $d_{z^2-r^2}$ e $d_{x^2-y^2}$, como pode ser observado na figura 31.b). Na região de $-6eV$ a $-2eV$, os estados $2p$ oxigênio dominam, concordando com o modelo para um isolante de Mott^[71]. Obtivemos um *gap* de $\approx 0.22eV$ e um momento magnético $\mu \approx 3.5\mu_B$ por manganês, em boa concordância com os valores experimentais de $0.25eV$ e $3.6\mu_B$ ^[11]. A aparição do *gap* isolante no LMO, ao se incluir o U estático, indica que a fase isolante é correlacionada e, portanto, a repulsão coulombiana tem um papel fundamental na descrição das suas propriedades físicas, como já havia sido reportado na literatura^[11].

As estruturas relaxadas para o LSMO possuem algumas diferenças em relação aos parâmetros de rede experimentais, como indicado na tabela 2. Essas mudanças não alteram a estrutura eletrônica do manganês, assim como os momentos magnéticos no átomo, então foram utilizados os resultados obtidos para os parâmetros relaxados para o LSMO e trataremos a estrutura relaxada via DFT+U como a referência na comparação com as interfaces. A estrutura pertence ao grupo de simetria P_{bnm} segundo a notação H-M, portanto apenas os parâmetros cristalográficos a , b e c são relevantes ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Devido à presença dos Sr na estrutura agora existem Mn e O não-equivalentes, em nosso trabalho eles foram nomeados de forma que os Mn e O mais próximos aos Sr serão denotados como Mn(Sr) e O(Sr) e os mais distantes dos Sr (rodeados por La apenas) serão denotados como Mn(La) e O(La), como o indicado na figura 32.

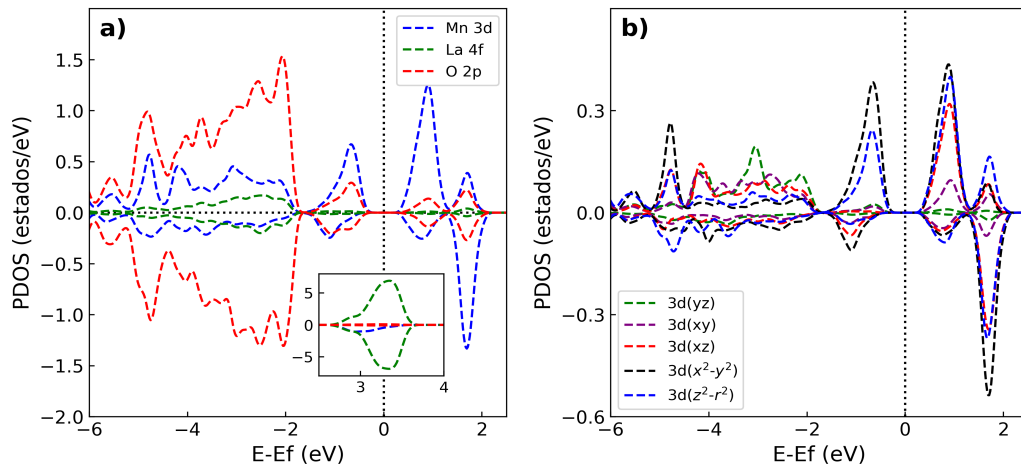


Figura 31 – **a)** Densidade de estados projetada obtida para os orbitais $4f$ do lantânio (verde), $3d$ do manganês (azul) e $2p$ do oxigênio (vermelho) para uma fórmula de LMO (1 átomo de Mn, 1 átomo de La e 3 átomos de O) relaxado no cálculo DFT+U. O *inset* indica a presença de um estado associado ao lantânio $4f$ aproximadamente 3eV acima do nível de Fermi. **b)** Densidade de estados projetada obtida para os diferentes orbitais $3d$ de um manganês. Os valores positivos estão associados a elétrons de spin *up* e os negativos a elétrons de spin *down*.

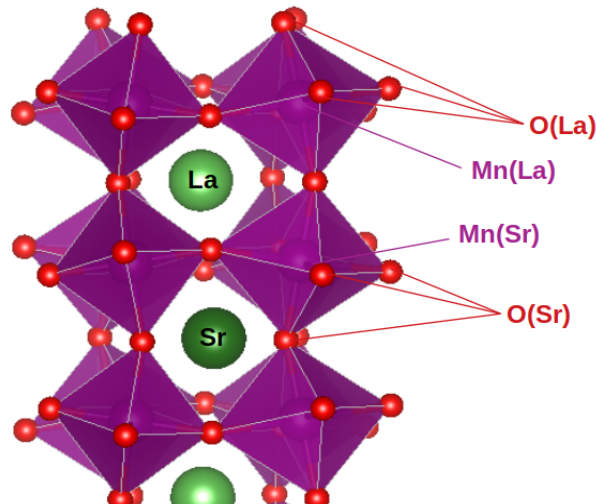


Figura 32 – Ilustração dos Mn e O distintos na estrutura do LSMO.

Parâmetro	<i>Experimental</i>	DFT <i>free</i> [Å]	DFT+U <i>free</i> [Å]
a	3.915	3.915(+0.000)	3.915(0.000)
b	4.063	4.060(-0.003)	4.061(-0.002)
c	3.846	3.846(+0.000)	3.848(+0.002)

Tabela 2 – Parâmetros cristalográficos para o LSMO, entre parênteses estão as diferenças com relação aos valores experimentais.

Em nosso cálculo DFT, com PDOS indicada na figura 33.a), temos uma fase metálica, porém não *half-metal*, em discordância com o obtido experimentalmente, porém o magnetismo nos Mn próximos ao Sr é melhor reproduzido, sendo $\approx 3.1\mu_B$, enquanto para os mais distantes é $\approx 3.4\mu_B$, próximo ao obtido experimentalmente. Em ambas as metodologias os momentos magnéticos se alinham ferromagneticamente para a configuração mais estável, o que concorda com o experimental ^[10].

Foi obtido um momento magnético $\mu \approx 3.7\mu_B$ para o Mn mais distante dos Sr no cálculo DFT+U, bem próximo ao experimental de $3.67\mu_B$ ^[10], porém a presença dos Sr na estrutura faz com que as distorções dos octaedros na ligação Mn-O-Mn em $\hat{z}$ sejam $\approx 10^\circ$ menores, com os Mn(Sr) possuindo um momento magnético $\mu \approx 1.5\mu_B$, indicando uma forte supressão da magnetização no manganês causada pela presença do Sr. O momento magnético esperado no Mn (Sr), devido ao forte acoplamento Hund, é de $\approx 3\mu_B$, diferente do obtido. O cálculo DFT+U concorda melhor com os resultados experimentais na literatura, sendo o utilizado para as comparações com as interfaces.

A mudança no ângulo de ligação Mn-O-Mn reportada acima, acompanhada pela redução do tamanho da ligação em relação ao LMO de $\approx 0.1\text{\AA}$ e da diminuição da ocupação dos Mn próximos aos Sr em aproximadamente 0.1 elétron, leva ao surgimento da fase FM. Esse ordenamento ocorre pois agora o mecanismo de *double exchange* passa a ser dominante, sendo o mais relevante para a descrição do magnetismo no LSMO ^[100]. A presença dos Sr muda a valência dos Mn próximos, os quais agora estão com uma ocupação menor (indo em direção a $3d^3$), associada à ocupação do Mn(La) ($3d^4$), favorece o ferromagnetismo.

O comportamento *half-metal* indicado na figura 33.d) foi obtido para o cálculo DFT+U da estrutura relaxada $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}b$ no plano. O *gap* não existe mais e o

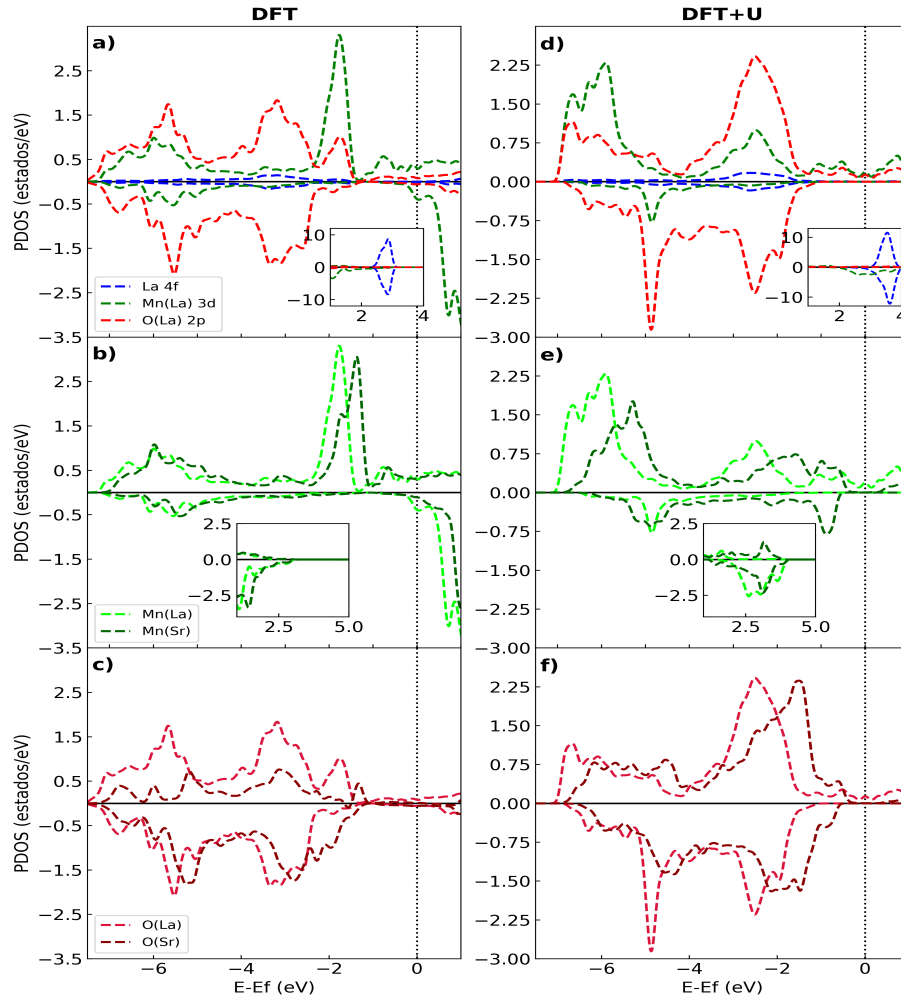


Figura 33 – Densidades de estados projetadas nos orbitais $4f$ do lantânio (azul), $3d$ do manganês (verde) e $2p$ (vermelho) do LSMO, resolvidas no spin, obtidas para as estruturas relaxadas **a)** DFT e **d)** DFT+U, com os *insets* indicando a presença de um estado associado ao lantânio $4f$ aproximadamente 3eV acima do nível de Fermi. **b)** e **e)** são as densidades de estados projetadas obtidas para o orbital $3d$ dos diferentes manganeses nos cálculos DFT e DFT+U, respectivamente, com os *insets* indicando o comportamento dos Mn no intervalo $1\text{eV} - 4\text{eV}$. **c)** e **f)** são as densidades de estados projetadas obtidas para o orbital $2p$ dos diferentes oxigênios nos cálculos DFT e DFT+U, respectivamente. Os valores positivos estão associados a elétrons de spin *up* e os negativos a elétrons de spin *down*.

estado que cruza o nível de Fermi está associado ao estado $3d$ do Mn. A adição do U favorece a formação do magnetismo e aumenta o custo energético da dupla ocupação, fenômeno que pode ser compreendido considerando a primeira regra de Hund¹. O acoplamento Hund J no material é forte, então ocupar os orbitais $3d$ do manganês com elétrons de spin oposto, ou seja, diminuir o momento magnético total do nível $3d$, é desfavorável energeticamente, ainda permanecendo o *gap* na DOS para o spin *down*, o que é reforçado pela presença da repulsão coulombiana local estática.

A redução do magnetismo nos Mn próximos aos Sr no cálculo DFT+U ocorre pois a influência do U faz com que um *gap* (figura 33.e)) se abra na densidade de estados projetada desses átomos, levando uma parte dos estados com spin *up* para energias acima da energia de Fermi E_f e diminuindo bastante o momento magnético no Mn. Além disso, tanto nos cálculos DFT e DFT+U, a presença do Sr desloca as bandas do manganês para a direita em energia (figuras 33.b) e 33.e)), indicando uma dopagem por buracos, que é esperada dada a valência d^4 nesses átomos (ao contrário da valência d^3 que ocorre para os Mn mais distantes do Sr). Além disso, os estados dos oxigênios próximos aos Mn(Sr) também se deslocam para mais altas energias no cálculo DFT+U 33.c), enquanto no cálculo DFT ocorre uma redução da densidade de estados de spin *up* em comparação aos O(La), indicando uma pequena magnetização nos O, o que concorda com o momento magnético de $0.05\mu_B$ encontrado para esses oxigênios.

4.1.1.1 Principais resultados para o LSMO

Tanto os cálculos DFT quanto os cálculos DFT+U estão em boa concordância com os parâmetros de rede experimentais. Os cálculos DFT+U descrevem melhor as propriedades magnéticas e eletrônicas tanto do LSMO quanto do LMO. Os valores para os momentos magnéticos, que se alinham antiferromagneticamente, e para o *gap* isolante obtidos para o LMO concordam com o já reportado na literatura, com o *gap* sendo formado entre bandas associadas ao orbital $3d$ do Mn. Para o LSMO conseguimos reproduzir o caráter *half-metal* FM e os momentos magnéticos dos

¹ Em sistemas Hund a magnetização deve ser a maior possível, de forma que a dupla ocupação é menos favorável energeticamente

manganeses próximos aos lantânios Mn(La), porém meus resultados apresentam momentos magnéticos menores que o esperado para os manganeses próximos aos estrôncios Mn(Sr), o que ocorre devido ao U forçar a abertura de um *gap* nos estados associados ao orbital $3d$ desses Mn.

4.1.2 YBCO

Para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foram estudadas as fases tetragonal ($\delta = 1$) e *ortho-I* ($\delta = 0$). Essas estruturas possuem diferentes configurações para as cadeias CuO, como ilustrado na figura 12, com a estrutura tetragonal não possuindo oxigênios nas cadeias (plano puramente de cobre) e a estrutura *ortho-I* possuindo uma formação completa das cadeias, onde a periodicidade das cadeias CuO é a mesma da célula unitária não dopada.

As estruturas relaxadas para a fase tetragonal possuem parâmetros de rede bem próximos aos experimentais, como indicado na tabela 3. Essas alterações estruturais não influenciam os estados do cobre, pois os parâmetros são praticamente os mesmos. O *gap* é melhor reproduzido pelo cálculo DFT+U com relaxação, então foram utilizados os resultados obtidos para os parâmetros relaxados do YBCO tetragonal via DFT+U como a referência na comparação com as interfaces. A estrutura pertence ao grupo de simetria $P_{4/mmm}$ segundo H-M, portanto apenas os parâmetros cristalográficos a e c são relevantes ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e $b = a$). A distância entre os diferentes planos $d_{\text{Cu}(p)-\text{Cu}(p)}$, a distância entre os cobres do plano e os oxigênios no plano $d_{\text{Cu}(p)-\text{O}(p)}$ e a distância entre os cobres e os oxigênios apicais (acima em $\hat{z}$) $d_{\text{Cu}(p)-\text{O}(z)}$ e $d_{\text{Cu}(c)-\text{O}(z)}$ são parâmetros estruturais importantes e também foram inclusos na tabela.

No $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ($\delta = 1$), o *gap* só pode ser reproduzido para o cálculo DFT+U, como indicado na figura 34.a), onde a banda de valência obtida pertence ao orbital $3d_{z^2-r^2}$ do cobre das cadeias (figura 34.b)) e a banda de condução pertence ao orbital $3d_{x^2-y^2}$ do cobre dos planos (figura 34.c). O *gap* encontrado foi de $\approx 1.1\text{eV}$, próximo ao *gap* teórico já reportado na literatura de $\approx 1.08\text{eV}$ [5]. Para reproduzir corretamente o ordenamento AFM nos planos CuO_2 foi necessária a utilização de uma supercélula $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$ no plano (por ser tetragonal $a = b$), construída de maneira análoga ao feito para o LSMO e o LMO. Os cálculos DFT convencionais

Parâmetro	Experimental[Å]	DFT <i>free</i> [Å]	DFT+U <i>free</i> [Å]
a	3.865	3.864(-0.001)	3.845(-0.020)
c	11.852	11.804(-0.048)	11.791(-0.061)
$d_{Cu(p)-Cu(p)}$	3.293	3.232(-0.061)	3.284(-0.009)
$d_{Cu(p)-O(z)}$	2.463	2.477(+0.014)	2.454(-0.009)
$d_{Cu(c)-O(z)}$	1.792	1.809(+0.017)	1.800(+0.008)
$d_{Cu(p)-O(p)}$	1.938	1.942(+0.004)	1.934(-0.004)

Tabela 3 – Parâmetros de rede e estruturais obtidos para o YBCO tetragonal, entre parênteses estão as diferenças com relação aos valores experimentais.

resultaram em uma fase metálica, com os estados do cobre dos planos (que abrem um *gap* no DFT+U) cruzando o nível de Fermi, indicando que a presença do U estático é necessária para a formação do acoplamento AFM no cobre e a formação do *gap*, implicando uma fase isolante correlacionada.

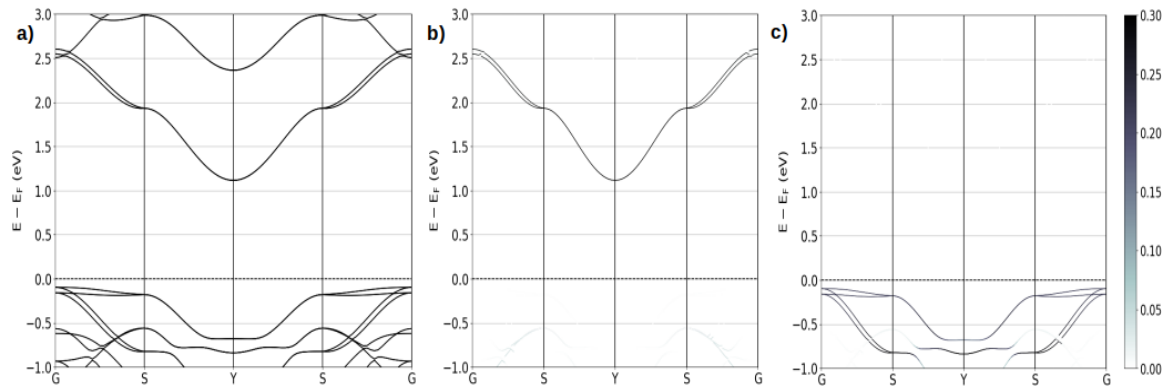


Figura 34 – **a)** Estrutura de bandas DFT+U para o YBCO($\delta = 1$). **b)** Projeção no orbital $3d_{x^2-y^2}$ dos cobres dos planos. **c)** Projeção no orbital $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres das cadeias.

As estruturas relaxadas para a fase *ortho-I* possuem parâmetros de rede bem próximos aos experimentais, como indicado na tabela 4. Essas alterações mudam um pouco a estrutura eletrônica dos materiais, afetando principalmente as bandas do plano CuO_2 , que ficam em melhor acordo com o já reportado na literatura [5] no cálculo DFT, então foram utilizados os resultados obtidos para a estrutura relaxada via DFT como referência na comparação com as interfaces. A estrutura pertence ao grupo de simetria P_{bnm} segundo H-M, portanto apenas os parâmetros

cristalográficos a , b e c são relevantes ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). A distância entre os diferentes planos $d_{Cu(p)-Cu(p)}$, a distância entre os cobres do plano e os oxigênios no plano $d_{Cu(p)-O(p)}$ e a distância entre os cobres e os oxigênios apicais (acima em $\hat{z}$) $d_{Cu(p)-O(z)}$ e $d_{Cu(c)-O(z)}$ são parâmetros estruturais importantes e também foram incluídos na tabela.

Parâmetro	<i>Experimental</i> [Å]	DFT <i>free</i> [Å]	DFT+U <i>free</i> [Å]
a	3.820	3.824(+0.004)	3.800(-0.020)
b	3.885	3.905(+0.020)	3.902(+0.007)
c	11.683	11.578(-0.105)	11.621(-0.062)
$d_{Cu(p)-Cu(p)}$	3.388	3.377(-0.011)	3.613(+0.225)
$d_{Cu(p)-O(z)}$	2.297	2.227(-0.070)	2.164(-0.133)
$d_{Cu(c)-O(z)}$	1.851	1.873(+0.022)	1.840(-0.011)
$d_{Cu(p)-O(p)}$	1.929	1.933(+0.004)	1.942(+0.013)

Tabela 4 – Parâmetros de rede e estruturais obtidos para o YBCO *ortho-I*, entre parênteses estão as diferenças com relação aos valores experimentais.

Para o $YBa_2Cu_3O_7$ ($\delta = 0$) os estados que cruzam o nível de Fermi (figuras 35.a) e 35.d)) estão associados aos orbitais $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres das cadeias e $3d_{x^2-y^2}$ dos cobres dos planos, como o indicado na figura 36. Para a dopagem $\delta = 0$ nossos cálculos apresentam um ordenamento magnético para a estrutura mais estável obtida via DFT+U, que não é observado experimentalmente [55]. Como no cálculo DFT o estado não magnético do material foi descrito corretamente, assim como sua estrutura de bandas, como ilustrado na figura 37, ele foi utilizado como referência na comparação com as heteroestruturas.

A estrutura do YBCO *ortho-I* possui oxigênios não equivalentes (figura 38), denominados O(p), O(c) e O(z), sendo os oxigênios pertencentes ao plano, à cadeia e entre o plano e a cadeia, respectivamente.

A presença do U no YBCO *ortho-I* sem incluir efeitos de magnetismo não altera os estados eletrônicos do orbital $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres dos planos próximo ao nível de Fermi, porém, mesmo com os estados associados ao orbital $3d_{x^2-y^2}$ sendo a contribuição majoritária na DOS, ela é reduzida (figuras 35.b) e 35.e)). Os estados associados aos cobres das cadeias se concentram em energias mais baixas e possuem uma pequena contribuição em E_f , como ilustrado nas figuras 35.c) e

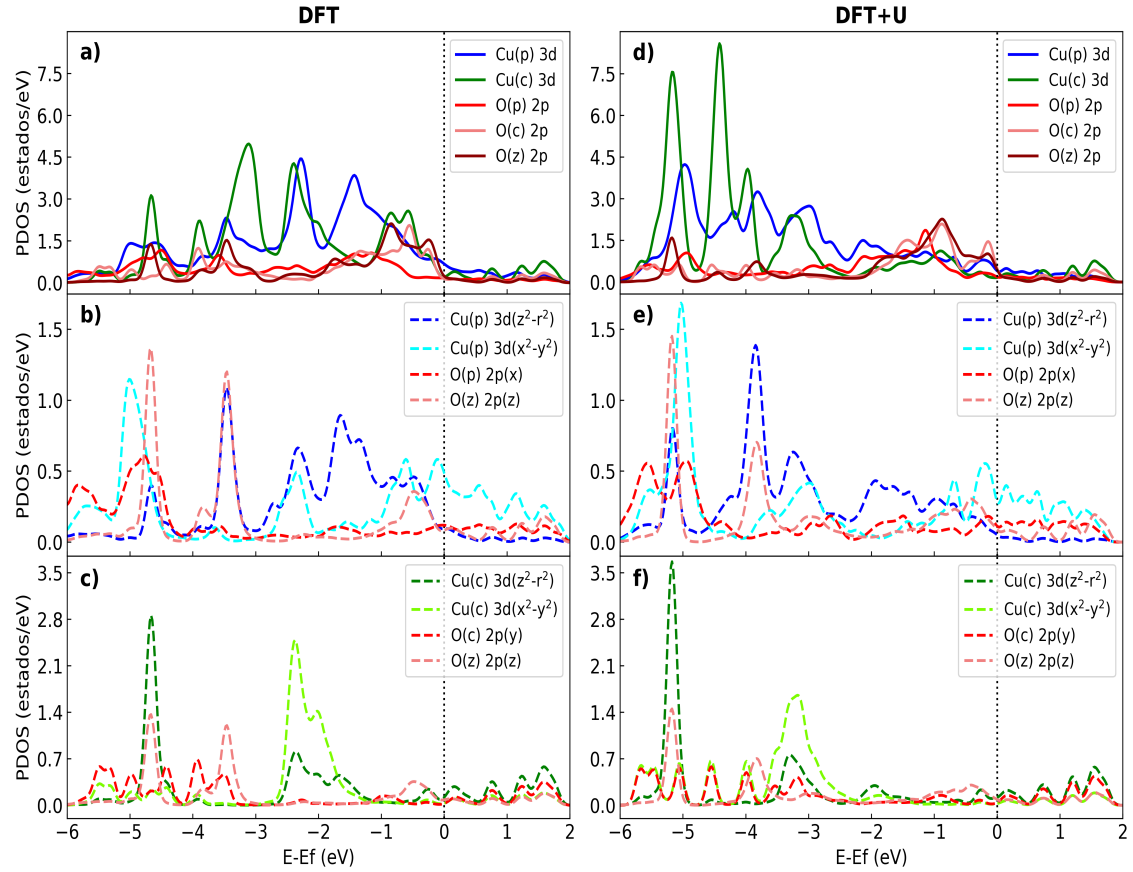


Figura 35 – Densidades de estados **a)** DFT e **d)** DFT+U projetadas nos orbitais $3d$ dos cobres dos planos Cu(p) e das cadeias Cu(c) e $2p$ dos oxigênios não equivalentes no YBCO: O(p) pertencente ao plano CuO_2 , O(c) pertencente à cadeia CuO e O(z) conectando o plano à cadeia em $\hat{z}$ (também conhecido como oxigênio apical). As projeções nos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos Cu, $2p_x$ do O(p), $2p_y$ do O(c) e $2p_z$ do O(z) estão presentes nas figuras **b)** e **c)** para o cálculo DFT e **e)** e **f)** para o cálculo DFT+U.

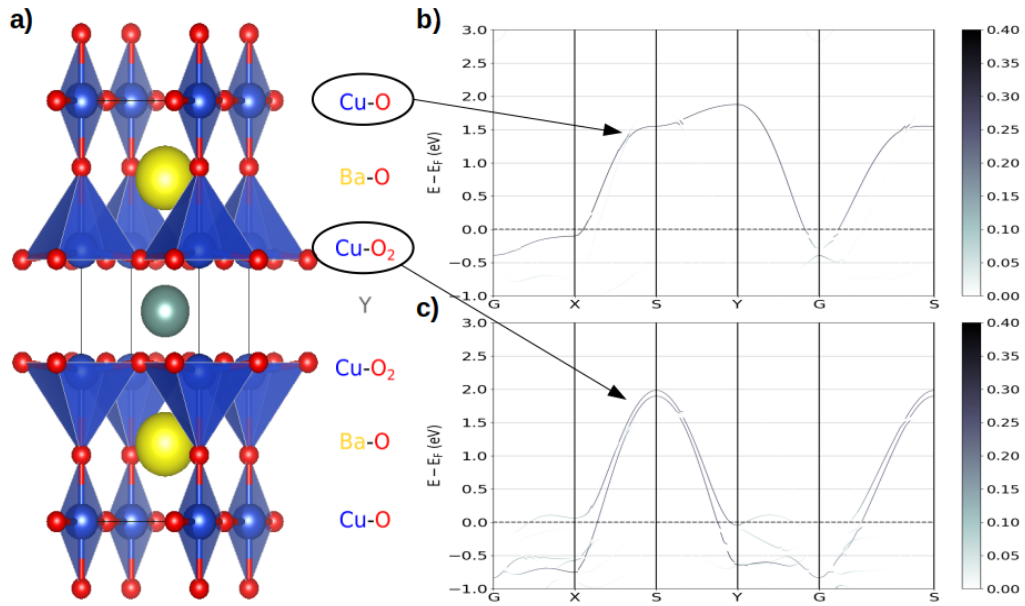


Figura 36 – a) Estrutura cristalina do YBCO ($\delta = 0$). b) Bandas projetadas no orbital $3d_{z^2-r^2}$ do cobre da cadeia. c) Bandas projetadas no orbital $3d_{x^2-y^2}$ do cobre do plano.

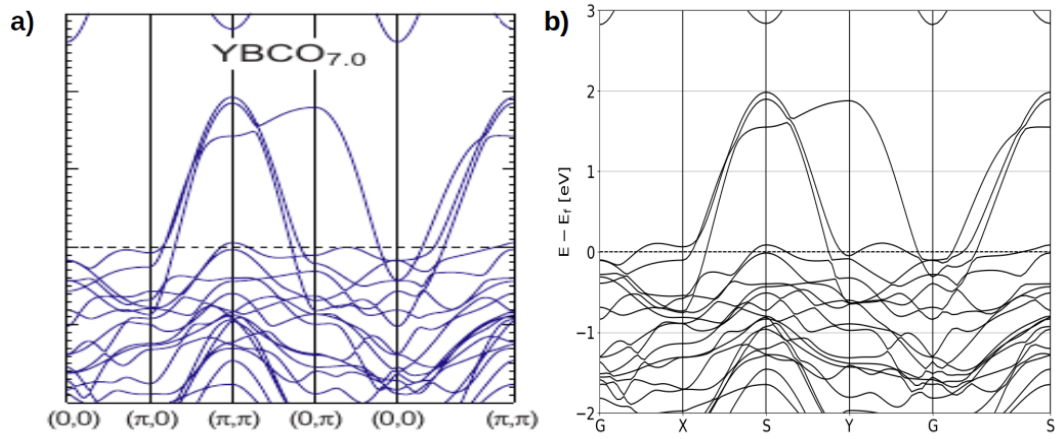


Figura 37 – a) Bandas referência para o YBCO ($\delta = 0$). Fonte: [5]. b) Bandas DFT para a estrutura relaxada obtidas em nosso cálculo.

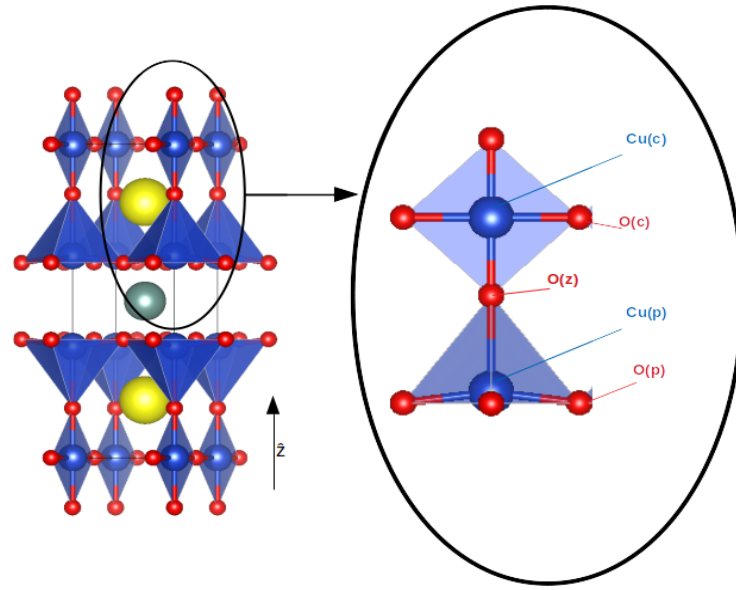


Figura 38 – Ilustração dos oxigênios não equivalentes na estrutura cristalina do YBCO ($\delta = 0$).

35.f). As bandas mais afetadas pelo U são as associadas aos cobres (figuras 35.a) e 35.d)), que deslocam parte da sua densidade de estados na direção para mais baixas energias (a PDOS no intervalo $-6eV$ a $-3eV$ aumenta para esses átomos). Além disso, o orbital $2p_z$ do oxigênio O(z) entre o plano e a cadeia hibridiza com os orbitais $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres do plano e da cadeia tanto no cálculo DFT (figuras 35.b) e 35.c)) quanto no cálculo DFT+U (figuras 35.e) e 35.f)), porém a presença do U reduz a hibridização.

4.1.2.1 Principais resultados para o YBCO

Tanto os cálculos DFT quanto os cálculos DFT+U estão em boa concordância com os parâmetros de rede experimentais. Os cálculos DFT+U descrevem melhor as propriedades magnéticas e eletrônicas do YBCO tetragonal, enquanto os cálculos DFT descrevem melhor o YBCO *ortho-I*. Os valores para os momentos magnéticos, que se alinham antiferromagneticamente, e para o *gap* isolante obtidos para o YBCO tetragonal estão de acordo com o já reportado na literatura, com o *gap* sendo formado entre uma banda associada aos orbitais $3d_{z^2-r^2}$ do cobre das cadeias

(banda de valência) e $3d_{x^2-y^2}$ do cobre dos planos (banda de condução). Para o YBCO *ortho-I* conseguimos reproduzir o caráter metálico não magnético do material, com os estados associados aos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ dos cobres dos planos e $3d_{z^2-r^2}$ do cobre das cadeias cruzando o nível de Fermi.

4.2 Heteroestruturas

Vamos agora investigar os efeitos de interface e confinamento nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das heteroestruturas YBCO/LSMO. Temos como motivação amostras em que um filme de LSMO é colocado sobre o STO ($a = b = 3.905\text{\AA}$). Dessa forma ocorre um *strain* epitaxial sobre o LSMO, que praticamente não altera a , mas aumenta b em $0.06\text{\AA}$. Além disso, há um filme de YBCO sobre o LSMO, que também pode sentir os efeitos do *strain*, aumentando a em $0.09\text{\AA}$ e b em $0.02\text{\AA}$. A subseção 4.2.1 contém os efeitos da presença do *strain* epitaxial nos estados do YBCO, sem a adição do LSMO, sendo o modelo mais básico para a interface. Na subseção 4.2.2 estão descritas as alterações estruturais mais relevantes para as heteroestruturas estudadas. A subseção 4.2.3 contém a análise da transferência de carga na interface. A subseção 4.2.4 contém uma análise do acoplamento magnético nas diferentes interfaces, a partir das regras semi-empíricas de Goodenough-Kanamori-Anderson ^[101] (GKA), utilizadas para interpretar a origem dos resultados obtidos via cálculos DFT e DFT+U. A subseção 4.2.5 está associada às mudanças nos estados eletrônicos do cobre em comparação ao *bulk* devido ao magnetismo, às distorções estruturais e à transferência de carga nas interfaces. Por fim, a subseção 4.2.6 consiste em uma tentativa de conectar os resultados obtidos para a fase normal com possíveis alterações na fase supercondutora.

Em nosso texto iremos adotar a convenção da forma Yn/Lm para as heteroestruturas YBCO(n u. c.²)/LSMO(m u.c.) construídas com n camadas de YBCO e m camadas de LSMO e o modelo utilizado para a interpretação do ordenamento magnético (segundo GKA) nas camadas mais próximas à interface está representado na figura 39. A heteroestrutura YBCO/LSMO com interface da forma $\text{CuO}_2\text{-BaO-}$

² unidades cristalinas.

MnO_2 será chamada interface com os planos (terminação CuO_2), enquanto a com interface CuO-LaO-MnO_2 será chamada interface com as cadeias (terminação CuO). Todas as heteroestruturas construídas foram confinadas aos parâmetros $a = b = 3.905\text{\AA}$ do STO e as posições atômicas foram relaxadas, assim como o parâmetro de rede c . De acordo com nossos cálculos as interfaces sem magnetismo são bem menos estáveis do ponto de vista energético, sua energia total é pelo menos 1.5eV maior se comparadas às interfaces com ordenamentos magnéticos distintos e, portanto, não foram consideradas como interfaces possíveis, mas foram úteis para interpretar os efeitos na estrutura eletrônica causado pelo surgimento de momentos magnéticos residuais no cobre.

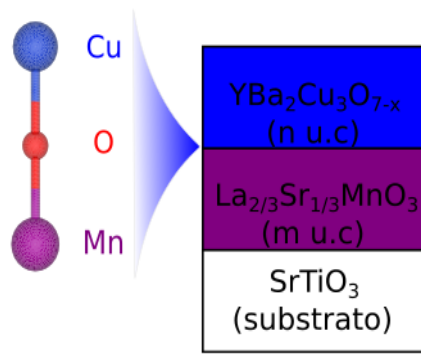


Figura 39 – Modelo resumido da interface YBCO/LSMO, utilizado para a interpretação do ordenamento magnético entre o primeiro Cu e o primeiro Mn.

Foram construídas interfaces com duas geometrias no plano: (i) $1a \times 1a$ e (ii) $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$, com $a = 3.905\text{\AA}$ (STO). Na figura 40 estão exemplificadas algumas das interfaces 1×1 e $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ construídas, com as diferentes estruturas sendo construídas de forma que:

- (i) os cálculos para as interfaces com geometria 1×1 foram utilizados para estudar os efeitos na estrutura eletrônica do Cu ao se utilizar filmes de YBCO e LSMO de diferentes espessuras. Para a interface com a cadeia foram construídas as estruturas Y1/L3 (figura 40.a)), Y1/L6, Y2/L3, Y2/L6 e Y3/L3, enquanto para a interface com os planos foram construídas as estruturas Y2/L3 (figura 40.c)) e Y3/L3. O momento AFM dentro do plano, devido à simetria da

célula unitária, não pode ser analisado utilizando essas estruturas, então as fases magnéticas testadas consistem de um acoplamento FM dentro dos planos e um acoplamento que pode ser AFM ou FM entre planos distintos. Essas estruturas serão denotadas da forma $Yn/Lm[1 \times 1]$;

- (ii) os cálculos para as interfaces com geometria $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ foram utilizados para estudar os efeitos do magnetismo e das distorções dos octaedros MnO_6 na estrutura eletrônica do Cu. Para observar as mudanças geradas foram construídos 3 tipos de estrutura tanto para a interface terminada com os planos CuO_2 quanto para a terminada com a cadeia CuO. Essas estruturas foram relaxadas partindo de valores diferentes para o ângulo da ligação Mn-O-Mn, de forma que:

- $\theta_{Mn-O-Mn} = 180^\circ \rightarrow$ interface cúbica, construída no tamanho Y1/L3 para a terminação com cadeias e no tamanho Y2/L6 para a terminação com os planos, denotadas da forma $Yn/Lm[cúbica]$.
- $\theta_{Mn-O-Mn}^{LMO} \approx 155^\circ < \theta_{Mn-O-Mn} < 180^\circ \rightarrow$ interface com distorções intermediárias, construída no tamanho Y1/L3 para a terminação com cadeias e no tamanho Y2/L3 para a terminação com os planos, denotadas da forma $Yn/Lm[intermediária]$.
- $\theta_{Mn-O-Mn} = \theta_{Mn-O-Mn}^{LMO} \approx 155^\circ \rightarrow$ interface com distorções baseadas no LMO construída no tamanho Y1/L6 (figura 40.b) na terminação com cadeias e Y2/L6 (figura 40.d) na terminação com planos, denotadas da forma $Yn/Lm[LMO]$.

Nas interfaces com distorções baseadas no LMO, terminadas em cadeias e planos, utilizamos $U = J = 0$ para o Cu, de modo a analisar os efeitos da ausência do U no cobre na ocupação dos seus orbitais $3d$. A presença do U no LSMO é fundamental para descrever o ordenamento magnético correto entre os Mn, porém a importância do U no YBCO($\delta = 0$) ainda é bastante discutida pela fase 'metal estranho' do seu diagrama (figura 6) e a influência da repulsão coulombiana nessa fase não serem muito bem compreendidas. A presença da interface pode alterar a relevância da interação eletrônica local nesses sistemas, por causa das mudanças nas ocupações e das distorções estruturais, então verificar os efeitos da presença do U apenas

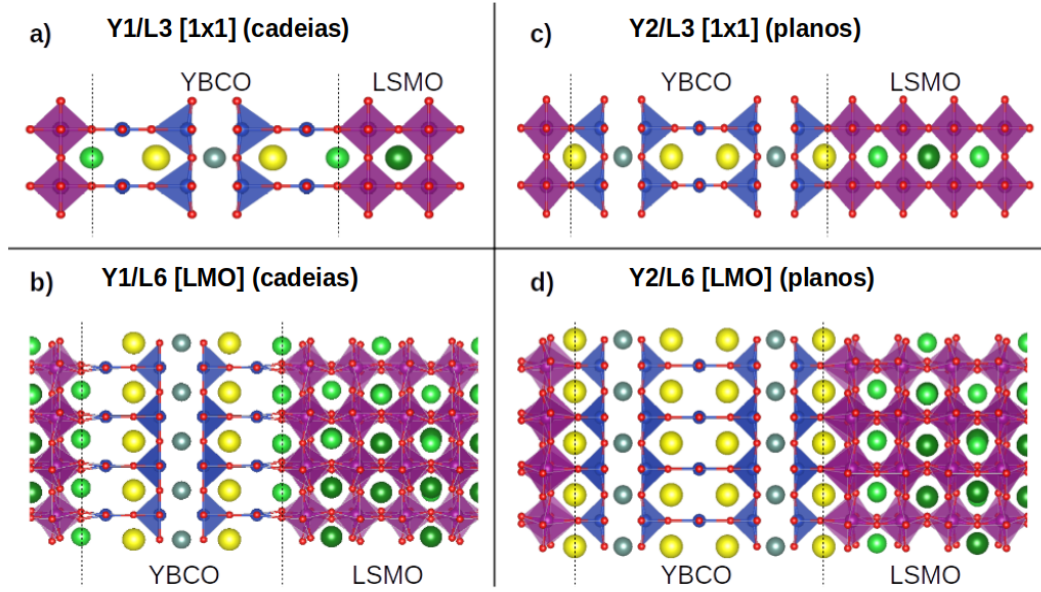


Figura 40 – Ilustração dos modelos construídos para as estruturas **a)** Y1/L3 [1x1] com as cadeias, **b)** Y1/L6 [LMO] com as cadeias, **c)** Y2/L3 [1x1] com os planos e **d)** Y2/L6 [LMO] com os planos. Os átomos estão representados segundo as cores: azul: cobres, roxo: Mn, vermelho: O, amarelo: Ba, cinza: Y, verde-claro: La e verde-escuro: Sr.

no LSMO, mesmo em uma teoria de campo médio estática como a DFT+U, nos permite entender um pouco melhor a influência da interação eletrônica no sistema. Nessas estruturas também foi utilizado um modelo mais próximo do experimental para o LSMO, com uma distribuição dos Sr mais homogênea, de forma a tentar reproduzir melhor os efeitos da presença dos Mn^{4+} , que surgem devido aos Sr dopantes, na estrutura eletrônica da interface.

4.2.1 Efeito do *strain* epitaxial

Uma primeira aproximação para a interface é o confinamento dos parâmetros cristalográficos a e b do YBCO aos do STO ($a = b = 3.905\text{\AA}$), simulando os efeitos do *strain* gerado pelo crescimento epitaxial. O parâmetro de rede c , assim como os parâmetros estruturais $d_{\text{Cu}(p)-\text{Cu}(p)}$, $d_{\text{Cu}(p)-\text{O}}$ e $d_{\text{Cu}(c)-\text{O}}$, obtidos para a relaxação do YBCO com *strain* nos cálculos DFT e DFT+U estão indicados na tabela 5.

Parâmetro	DFT <i>strain</i> [Å]	DFT+U <i>strain</i> [Å]
c	11.88(+0.30)	11.78(+0.20)
d_{Cu(p)-Cu(p)}	3.68(+0.30)	3.60(+0.22)
d_{Cu(p)-O}	2.19(-0.04)	2.25(+0.02)
d_{Cu(c)-O}	1.91(+0.04)	1.85(-0.02)

Tabela 5 – Parâmetros de rede e estruturais obtidos para o YBCO *ortho-I* com *strain*, entre parênteses estão as diferenças percentuais com relação aos valores para a relaxação sem *strain* obtidos no cálculo DFT (indicados na tabela 4).

A presença do *strain* aumenta a distância entre os planos $d_{Cu(p)-Cu(p)}$ e o parâmetro de rede c em $0.3\text{\AA}$ no cálculo DFT, porém a distância $d_{Cu(p)-O}$ entre o cobre do plano e o oxigênio apical diminui em $0.04\text{\AA}$. A distância $d_{Cu(c)-O}$ entre o cobre da cadeia e o oxigênio apical aumenta em $0.04\text{\AA}$, o que compensa a redução observada para $d_{Cu(p)-O}$, mantendo a distância entre o plano e a cadeia praticamente inalterada. Para o cálculo DFT+U foi observado um comportamento análogo ao obtido para o cálculo DFT, com a distância $d_{Cu(p)-Cu(p)}$ e o parâmetro de rede c aumentando em $0.2\text{\AA}$, enquanto as mudanças em $d_{Cu(p)-O}$ e $d_{Cu(c)-O}$ se compensam, ocorrendo um aumento de $0.02\text{\AA}$ e uma redução de $0.02\text{\AA}$ respectivamente.

A figura 41 indica as densidades de estados obtidas para os cálculos com *strain*, comparando com o cálculo DFT para a estrutura relaxada com parâmetros livres, que assumimos como a estrutura eletrônica 'experimental' referência. Para energias próximo à E_f , a densidade de estados total (TDOS) no cálculo DFT com *strain* (figura 41.d)) não sofre tantas mudanças com relação ao cálculo sem *strain* (figura 41.a)), porém a presença do U faz com que os estados sejam reduzidos logo abaixo do nível de Fermi (figura 41.g)), mas em $E = E_f$ não ocorrem alterações significativas. A densidade de estados projetada (PDOS) no cobre dos planos tem um aumento próximo à E_f no cálculo DFT com *strain* (figura 41.e)), mas em $E = E_f$ não se altera, enquanto para o cálculo DFT+U com *strain* (figura 41.h)) ocorre uma supressão da PDOS no nível de Fermi. A PDOS nos oxigênios não equivalentes é dominada, logo abaixo de E_f , pelos estados do O(z) no cálculo sem *strain*, porém o confinamento aos parâmetros de rede do STO faz com que os estados do O(c) sejam majoritários tanto no cálculo DFT (figura 41.f)) quanto no cálculo DFT+U

(figura 41.i)), o que pode ocorrer devido às alterações no comprimento Cu(c)-O(z) por causa do *strain*, que afetam a hibridização entre os orbitais Cu3d e O2p.

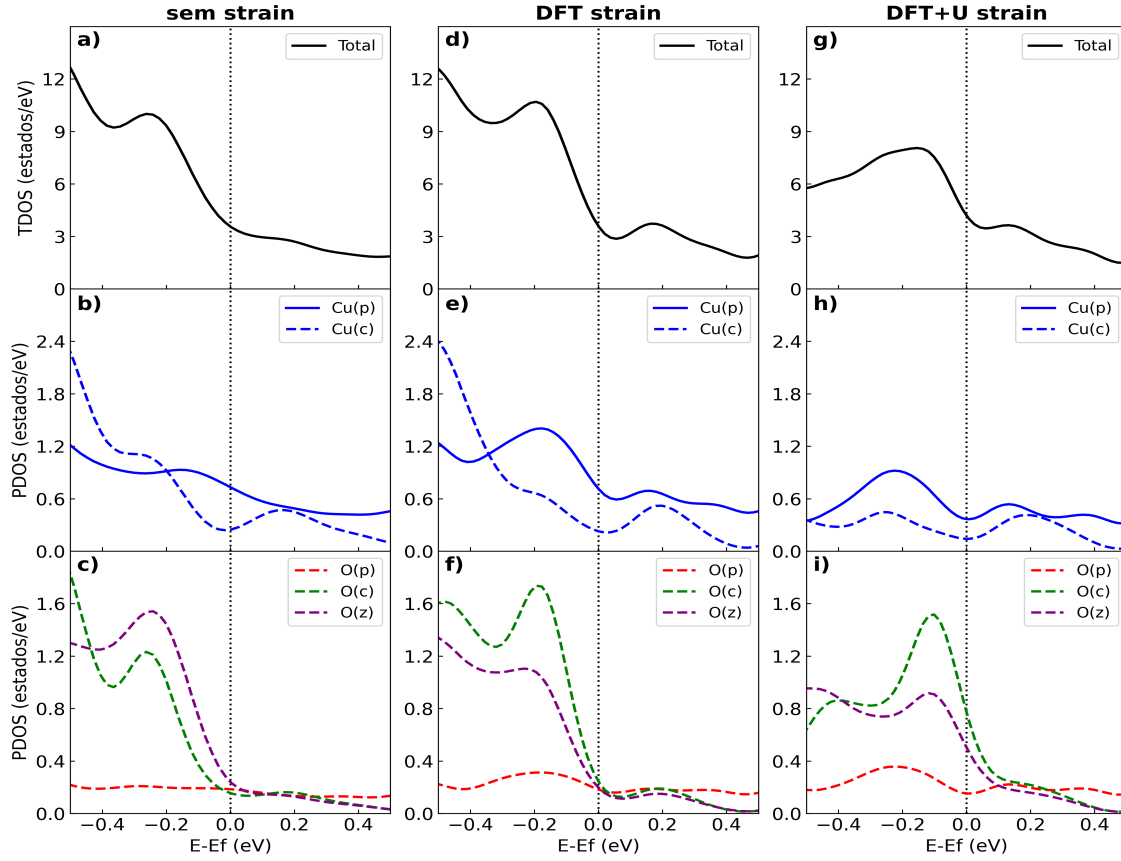


Figura 41 – Densidades de estados total para o YBCO *ortho-I* **a)** relaxado via DFT com os parâmetros livres (*'bulk experimental'*) **d)** relaxado via DFT com *strain* e **g)** relaxado via DFT+U com *strain*. **b)**, **e)** e **h)** indicam as respectivas densidades de estados projetadas no cobre dos planos Cu(p) e das cadeias Cu(c), enquanto **c)**, **f)** e **i)** indicam as respectivas densidades de estados projetadas nos oxigênios não equivalentes (figura 38) da estrutura: O(p), O(c) e O(z).

Os cálculos DFT+U obtidos com e sem *strain* mais estáveis energeticamente apresentaram um ordenamento antiferromagnético tanto dentro dos planos CuO₂

quanto entre eles no YBCO *ortho-I* (análogo ao que ocorre na fase tetragonal), porém o material não apresenta magnetização experimentalmente, então os dados DFT+U utilizados são sem magnetismo. A presença do U local favorece a localização de Mott e força uma fase isolante AFM na estrutura, porém como as cadeias são bastante resistentes à magnetização, seus estados permanecem cruzando o nível de Fermi, ou seja, o material ainda é um metal mesmo na presença do U , enquanto os estados do plano abrem um *gap*, como indicado na figura 42. Portanto, o cálculo DFT deve ser utilizado para a comparação com as heteroestruturas.

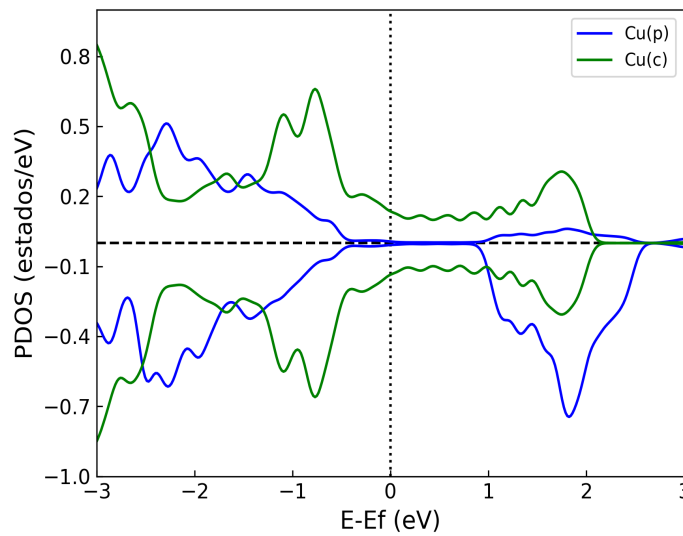


Figura 42 – Densidades de estados projetadas nos cobres Cu(p) dos planos (em azul) e Cu(c) das cadeias (em verde) para o cálculo DFT+U com *strain* e com magnetismo.

As estruturas de bandas sem e com *strain* são mostradas na figura 43. Como pode ser visto, o YBCO *bulk* apresenta um *pocket* na superfície de Fermi ^[102] (figura 43), que aparece no ponto S ($[\pi, \pi]$) da zona de Brillouin e que não é observado para os filmes finos ^[70]. Para o cálculo DFT, ao confinar a estrutura, esse *pocket* visto para o *bulk* não existe mais (figura 43.b)), indicando que o substrato pode estar induzindo esse desaparecimento. O *pocket* está associado aos oxigênios do plano Ba-O (apicais) e, na estrutura confinada, a distância entre os planos Cu-O₂ aumenta, assim como as torções dos tetraedros (ângulo Cu-O-Cu no plano aumenta), devido

ao *strain*. Essas mudanças na estrutura aumentam a ocupação do orbital $d_{z^2-r^2}$ do cobre da cadeia, que está em contato indireto com o orbital p_x , o que pode estar gerando a leve redução na densidade de estados do oxigênio observada e suprimindo assim o *pocket*.

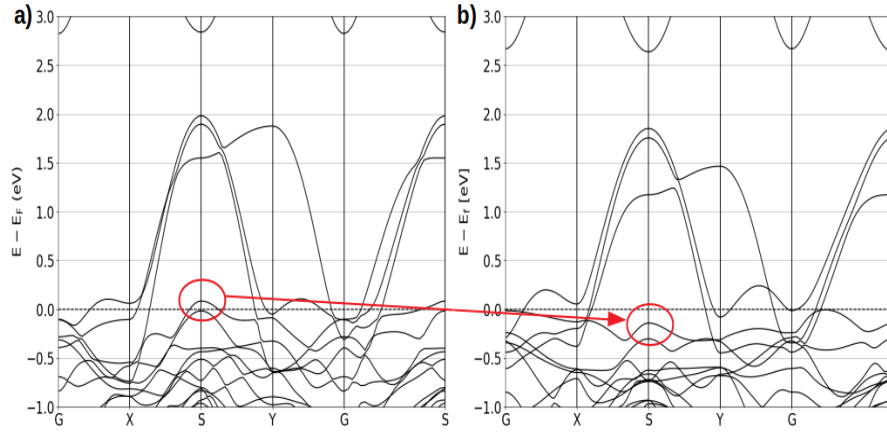


Figura 43 – **a)** Bandas DFT obtidas para a fase *ortho-I*. **b)** Bandas DFT obtidas para a fase *ortho-I* confinada aos parâmetros de rede do STO.

4.2.1.1 Principais resultados associados ao *strain* epitaxial

Ao isolar os efeitos de *strain* do YBCO *ortho-I* crescido no STO sem a presença do LSMO conseguimos observar que a distância $d_{Cu(p)-Cu(p)}$ entre os planos aumenta em $\approx 0.3\text{\AA}$, enquanto as distâncias entre o oxigênio apical e o cobre dos planos $d_{Cu(p)-O}$ e da cadeia $d_{Cu(c)-O}$ não se alteram. Os cálculos DFT+U forçam uma fase metálica AFM no material que não é observada experimentalmente, portanto os resultados obtidos via DFT foram utilizados. A partir deles pudemos concluir que a presença somente do *strain* não é suficiente para alterar os estados do cobre, indicando que qualquer mudança no cobre observada na interface YBCO/LSMO ocorre devido à presença do LSMO.

4.2.2 Efeitos estruturais importantes

Nas interfaces 1 x 1 com terminação nas cadeias CuO, as distâncias de ligação entre átomos de diferentes planos $d_{Cu(p)-Cu(p)}$ do YBCO são afetadas nas primeiras

camadas a partir da interface nos cálculos DFT e DFT+U (tabela 6). Nas estruturas relaxadas via DFT, ocorre uma redução de $0.1\text{\AA}$ da distância entre os dois primeiros planos CuO_2 , se comparados ao YBCO *bulk* para as interfaces com uma célula unitária do LSMO. Essa variação aumenta para $\approx 0.3\text{\AA}$ para duas células unitárias do LSMO. No cálculo DFT+U a mudança na distância entre os planos é constante, sendo $0.3\text{\AA}$ menor que no *bulk*. A distância entre o plano e o oxigênio apical $d_{\text{Cu}(p)-\text{O}(z)}$ aumenta em $\approx 0.1\text{\AA}$ para o cálculo DFT+U, enquanto para os cálculos DFT ela pode ficar inalterada (Y2/L3[1x1]), aumentar em $0.1\text{\AA}$ (Y1/L6[1x1] e Y3/L3[1x1]) ou aumentar em $\approx 0.2\text{\AA}$ (Y1/L3[1x1] e Y2/L6[1x1]). As ligações envolvendo os cobres das cadeias praticamente não se alteram, pois as cadeias são muito resistentes às distorções estruturais nessa geometria tetragonal, que não possui distorções nos octaedros MnO_6 . Para analisar melhor a resistência das cadeias às distorções, fizemos deslocamentos forçados na estrutura dos planos, de forma a relaxar a interface a partir de uma configuração com dimerização nas cadeias e a relaxação convergiu para uma estrutura não dimerizada na cadeia.

Dist. rel.	$d_{\text{Cu}(p)-\text{Cu}(p)}[\text{\AA}]$	$d_{\text{Cu}(p)-\text{O}(z)}[\text{\AA}]$
Y1/L3 [1x1]	-0.1(-0.3)	+0.2(+0.1)
Y1/L6 [1x1]	-0.3(-0.3)	+0.1(+0.1)
Y2/L3 [1x1]	-0.1(-0.3)	+0.0(+0.1)
Y2/L6 [1x1]	-0.4(-0.3)	+0.2(+0.1)
Y3/L3 [1x1]	-0.1(-0.3)	+0.1(+0.2)

Tabela 6 – Distorções relativas ao YBCO *bulk*, obtidas pela relaxação nos cálculos DFT, nas interfaces 1 x 1 terminadas com as cadeias. Entre parênteses estão os valores associados aos cálculos DFT+U.

Para as interfaces $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ com terminação nas cadeias (tabela 7), as distorções no ângulo da ligação Mn-O-Mn induzem uma mudança no ângulo da ligação interfacial Cu-O-Mn, que passa agora a ser $\approx 160^\circ$. Além disso, a distância entre os planos é ainda menor, reduzindo em $\approx 0.4\text{\AA}$ em comparação ao YBCO *bulk* para os cálculos DFT e DFT+U. A distância entre o cobre do plano e o oxigênio apical praticamente não se altera na interface Y1/L3[cúbica], enquanto para as interfaces Y1/L3[intermediária] e Y1/L6[LMO], o aumento é constante e de $0.2\text{\AA}$. Para a interface Y1/L3[cúbica] o cálculo DFT+U gera uma forte distorção no ângulo $\theta_{\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}}$, sendo possivelmente um efeito de confinamento. Os ângulos das

ligações Mn-O-Mn são maiores ao fim da relaxação se comparados aos estabelecidos como configuração inicial, indicando que as distorções na heteroestrutura são menos acentuadas se comparadas ao LSMO *bulk*. Essa redução na distorção dos octaedros MnO₆ pode estar associada às cadeias serem menos suscetíveis às distorções estruturais.

Dist. rel.	$d_{Cu(p)-Cu(p)}[\text{\AA}]$	$d_{Cu(p)-O(z)}[\text{\AA}]$	$\theta_{Mn-O-Mn}[\text{\AA}]$
Y1/L3[cub]	-0.4(-0.5)	+0.1(+0.0)	180.0°(150.6°)
Y1/L3[inter]	-0.4(-0.3)	+0.2(+0.2)	172.2°(170.74°)
Y1/L6[LMO]	-0.4(-0.4)	+0.2(+0.2)	165.5°(161.46°)

Tabela 7 – Distorções relativas ao YBCO *bulk* e ângulo da ligação Mn-O-Mn, obtidos pela relaxação nos cálculos DFT, nas interfaces $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ terminadas com as cadeias. Entre parênteses estão os valores associados aos cálculos DFT+U.

Já nas interfaces 1 x 1 com terminação nos planos CuO₂ (tabela 8), a distância entre os dois primeiros planos CuO₂ no YBCO também é bastante reduzida na interface (aproximadamente 0.3Å), se comparada ao *bulk*. Na interface Y3/L3[1x1], a partir do terceiro plano mais distante da interface, os comprimentos de ligação na direção $\hat{z}$ são bem próximos aos do YBCO *bulk*, indicando que nesse plano os efeitos da presença de uma interface começam a ser reduzidos. Para o cálculo DFT da interface Y2/L3[1x1] a redução na distância $d_{Cu(p)-Cu(p)}$ entre os planos é pequena (0.1Å) e aumenta bastante com a presença do U (0.4Å). Nos cálculos para a interface Y3/L3[1x1], tanto os resultados DFT e DFT+U apresentam uma redução de 0.3Å da distância entre os planos CuO₂ e um aumento de 0.1Å da distância da ligação $d_{Cu(p)-O(z)}$.

Dist. rel.	$d_{Cu(p)-Cu(p)}[\text{\AA}]$	$d_{Cu(p)-O(z)}[\text{\AA}]$
Y2/L3 [1x1]	-0.1(-0.4)	+0.2(+0.1)
Y3/L3 [1x1]	-0.3(-0.3)	+0.1(+0.1)

Tabela 8 – Distorções relativas ao YBCO *bulk* e ângulo da ligação Mn-O-Mn, obtidos pela relaxação nos cálculos DFT, nas interfaces 1 x 1 terminadas com os planos. Entre parênteses estão os valores associados aos cálculos DFT+U.

Nas interfaces $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ com terminação com os planos (tabela 9), as distorções no ângulo da ligação Mn-O-Mn induzem uma mudança no ângulo da ligação interfacial Cu-O-Mn, que passa agora a ser $\approx 176^\circ$. Além disso, a distância entre os planos é ainda menor, reduzindo em $\approx 0.4\text{\AA}$, em comparação ao YBCO *bulk* para os cálculos DFT e DFT+U. A distância entre o cobre do plano e o oxigênio apical se altera bastante, aumentando em $\approx 0.3\text{\AA}$ para os cálculos DFT e $\approx 0.2\text{\AA}$ para os cálculos DFT+U. Para a interface Y2/L6[cúbica] os cálculos DFT e DFT+U não alteram o ângulo $\theta_{Mn-O-Mn}$. Os ângulos das ligações Mn-O-Mn são maiores ao fim da relaxação se comparados aos estabelecidos como configuração inicial, indicando que as distorções na heteroestrutura são menos acentuadas, porém são mais fortes que nas interfaces com as cadeias, o que pode estar associado aos planos serem mais suscetíveis às distorções estruturais que as cadeias.

Dist. rel.	$d_{Cu(p)-Cu(p)}[\text{\AA}]$	$d_{Cu(p)-O(z)}[\text{\AA}]$	$\theta_{Mn-O-Mn}[\text{\AA}]$
Y2/L3[cub]	-0.4(-0.3)	+0.3(+0.1)	180.0°(180.0°)
Y2/L3[inter]	-0.4(-0.4)	+0.3(+0.1)	169.7°(169.5°)
Y2/L6[LMO]	-0.5(-0.3)	+0.2(+0.2)	164.1°(162.0°)

Tabela 9 – Distorções relativas ao YBCO *bulk*, obtidas pela relaxação nos cálculos DFT, nas interfaces $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ terminadas com os planos. Entre parênteses estão os valores associados aos cálculos DFT+U.

Outro parâmetro estrutural importante é a distância da ligação interfacial $d_{Cu-O-Mn}$, que está indicada na tabela 10 para as interfaces com as cadeias e na tabela 11 para as interfaces com os planos. A ligação Cu-O-Mn varia de $0.15\text{\AA}$ (4%) entre o maior e o menor valor obtidos nos cálculos DFT e $0.16\text{\AA}$ (4%) nos cálculos DFT+U, enquanto nas interfaces com terminação com os planos $d_{Cu-O-Mn}$ varia $0.35\text{\AA}$ (8%) nos cálculos DFT e $0.26\text{\AA}$ (6%) nos cálculos DFT+U. Para o cálculo DFT nas interfaces terminadas em cadeia, a distância $d_{Cu-O-Mn}$ é menos afetada pelas distorções nos octaedros MnO_6 , pois muda em $\approx 1\%$ entre os valores obtidos, enquanto na terminação com os planos a variação é de $\approx 2\%$. No cálculo DFT+U ocorre o oposto, pois $d_{Cu-O-Mn}$ se altera em $\approx 4\%$ para a terminação com as cadeias e 2% para a terminação com os planos ao serem consideradas as interfaces com distorções nos octaedros MnO_6 (cúbica, intermediária e LMO).

A distância da ligação entre o cobre e o oxigênio dentro do plano CuO_2

$d_{Cu-O-Mn}$	DFT[Å]	DFT+U[Å]
Y1/L3 [1x1]	4.03	3.91
Y1/L6 [1x1]	3.88	3.91
Y2/L3 [1x1]	3.95	3.96
Y2/L6 [1x1]	3.88	3.92
Y3/L3 [1x1]	3.99	3.98
Y1/L3[cub]	3.89	3.84
Y1/L3[inter]	3.93	3.98
Y1/L6[LMO]	3.94	4.00

Tabela 10 – Comprimento $d_{Cu-O-Mn}$ da ligação Cu-O-Mn obtido para os cálculos DFT e DFT+U, nas diferentes interfaces terminadas com as cadeias.

$d_{Cu-O-Mn}$	DFT[Å]	DFT+U[Å]
Y2/L3 [1x1]	3.95	3.96
Y3/L3 [1x1]	3.99	3.98
Y2/L3[cub]	4.30	4.15
Y2/L3[inter]	4.25	4.13
Y2/L6[LMO]	4.22	4.22

Tabela 11 – Comprimento $d_{Cu-O-Mn}$ da ligação Cu-O-Mn obtido para os cálculos DFT e DFT+U, nas diferentes interfaces terminadas com os planos.

$d_{Cu-O-Mn}$, com valor 1.93Å para o *bulk* ^[45] experimental e que também pode afetar a fase supercondutora por influenciar os valores de *hopping* entre os átomos do plano, não se altera na maioria das heteroestruturas. Ocorrem diferenças menores que 0.05Å para $d_{Cu-O-Mn}$ em comparação ao valor experimental ($\sim 1\%$ maior), exceto para as interfaces Y1/L3[1x1], Y2/L3[1x1] e Y3/L1[1x1] no cálculo DFT para a terminação com as cadeias, onde ocorre um aumento de $\approx 0.1\text{Å}$ na ligação ($\sim 2\%$ maior). Como a redução da temperatura crítica nas interfaces com o YBCO depende da espessura, nossos resultados não nos permitem fazer uma conexão direta das alterações de $d_{Cu-O-Mn}$ com possíveis consequências na fase supercondutora.

4.2.2.1 Principais resultados associados à estrutura cristalina das interfaces

Nas interfaces terminadas em cadeia a distância $d_{Cu(p)-Cu(p)}$ entre os planos diminui de $\approx 0.3\text{Å}$ em todos os cálculos realizados, oposto ao observado para o *bulk*.

Para a geometria 1x1 no plano as distâncias das ligações que envolvem o cobre das cadeias não se alteram, indicando que as cadeias são bastante resistentes a alterações estruturais. Para a geometria $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ no plano as cadeias são levemente distorcidas e o ângulo da ligação Mn-O-Cu agora é de $\approx 176^\circ$ e os octaedros MnO_6 tem sua distorção reduzida se comparados ao LSMO *bulk*.

Para as interfaces terminadas em plano a distância $d_{\text{Cu}(p)-\text{Cu}(p)}$ também diminui de $\approx 0.3\text{\AA}$ em todos os resultados e aumentar a espessura do YBCO faz com que as camadas mais internas retomem a estrutura cristalina do *bulk*. Para as geometrias 1x1 e $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ as distâncias associadas aos cobres perto da interface são alteradas, aumentando cerca de $0.1\text{\AA}$, indicando que a interface com planos, do ponto de vista estrutural, é mais sensível às distorções provocadas pelo LSMO. Para a geometria $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ no plano os octaedros MnO_6 também têm sua distorção reduzida se comparados ao LSMO *bulk*, porém as distorções são maiores que as observadas para a terminação com cadeia. A distância $d_{\text{Cu}-\text{O}-\text{Mn}}$ da ligação Cu-O-Mn nas interfaces terminadas em plano são cerca de $0.3\text{\AA}$ maiores que para a terminação em cadeia.

Na figura 44 estão resumidas as informações desta seção, indicando de maneira gráfica o comportamento dos parâmetros estruturais que foram considerados. As figuras 44.a), 44.b) e 44.c) indicam o comportamento dos parâmetros $d_{\text{Cu}(p)-\text{Cu}(p)}$, $d_{\text{Cu}(p)-\text{O}(z)}$ e $d_{\text{Cu}-\text{O}-\text{Mn}}$, respectivamente, obtidos para os cálculos DFT e 44.c), 44.d) e 44.f) indicam os respectivos comportamentos nos cálculos DFT+U.

4.2.3 Transferência de carga

Nesta subseção está contida uma breve discussão sobre as mudanças nas ocupações dos orbitais $3d$ dos cobres e $2p$ dos oxigênios do YBCO obtidas nos cálculos DFT e DFT+U para as maiores interfaces construídas (que incluem as distorções nos octaedros) Y1/L6[LMO] (terminação em cadeia) e Y2/L6[LMO] (terminação em plano). Para a análise da ocupação dos orbitais, calculamos as ocupações pela integração das densidades de estados projetadas nos diferentes orbitais da estrutura. Dada uma densidade de estados para um orbital i ($n_i(E)$), podemos calcular sua

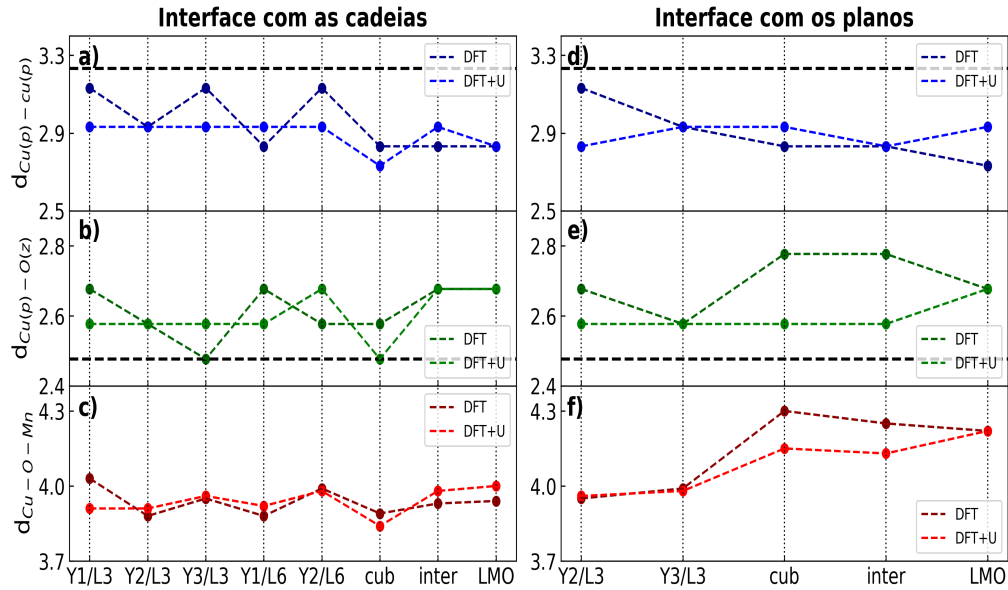


Figura 44 – Ilustração do comportamento das ligações $d_{Cu(p)-Cu(p)}$, $d_{Cu(p)-O(z)}$ e $d_{Cu-O-Mn}$ nas interfaces obtidas nos cálculos DFT e DFT+U terminadas nas cadeias (a), b) e c)) e nos planos (d), e) e f)). A linha tracejada indica o valor obtido para o YBCO *bulk* relaxado no cálculo DFT com os parâmetros de rede livres (referência 'experimental'). **cub** representa as interfaces Y1/L3[cúbica] com as cadeias e Y2/L3[cúbica] com os planos, enquanto **inter** representa as interfaces Y1/L3[intermediária] com as cadeias e Y2/L3[intermediária] com os planos e **LMO** representa as interfaces Y1/L6[LMO] com as cadeias e Y2/L6[LMO] com os planos

ocupação, ou seja, o número efetivo de elétrons no orbital, como

$$n_i^{occ} = \int_{-\infty}^{E_f} n_i(E) dE, \quad (4.1)$$

com E_f sendo a energia de Fermi. Os valores apresentados foram comparados aos obtidos para o YBCO *bulk* no cálculo DFT.

A figura 45 indica as diferenças entre as ocupações dos cobres Δ_{Cu}^{chg} , dos oxigênios dos planos (ou cadeias) $\Delta_{O(p/e)}^{chg}$ e dos oxigênios apicais $\Delta_{O(z)}^{chg}$ em relação aos valores obtidos para o YBCO *bulk* nas diferentes interfaces. Os cobres e oxigênios nas interfaces sempre têm sua ocupação aumentada, exceto para os oxigênios apicais

mais internos na interface Y1/L6[LMO] (figura 45.b)), que têm sua ocupação reduzida em ≈ 0.03 elétrons. Os cálculos para as interfaces Y2/L6[LMO](figura 45.a)) e Y1/L6[LMO](figura 45.b)) mostram uma redução da transferência de carga nas camadas mais internas do YBCO, o que concorda com o esperado, pois para maiores espessuras o material deve retomar o seu comportamento no *bulk* em regiões longe da interface. O cálculo DFT+U para a interface Y2/L6[LMO] mostra um aumento na ocupação do plano mais distante à interface em relação ao plano mais próximo.

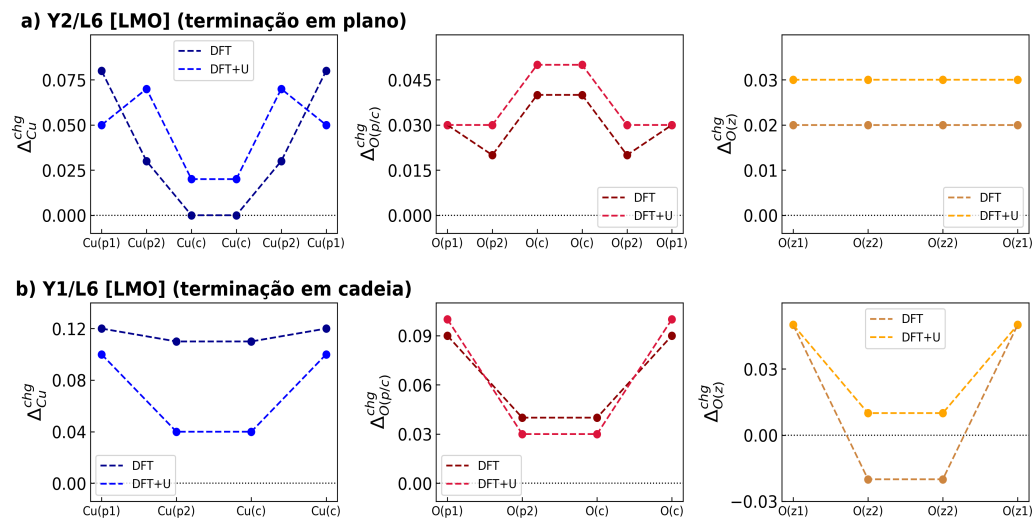


Figura 45 – Variações nas ocupações dos cobres Δ_{Cu}^{chg} , dos oxigênios dos planos (ou cadeias) $\Delta_{O(p/c)}^{chg}$ e dos oxigênios apicais $\Delta_{O(z)}^{chg}$ em relação aos valores obtidos para o YBCO *bulk* nas interfaces **a)** Y2/L6[LMO] terminada em plano e **b)** Y1/L6[LMO] terminada em cadeia. Valores positivos indicam um ganho de elétrons em relação ao *bulk* e valores negativos indicam uma perda de elétrons. Cu_{p_i} indicam os cobres dos planos, Cu_{c_i} indicam os cobres das cadeias, O_{p_i} e O_{c_i} são os respectivos oxigênios e O_{z_i} são os oxigênios apicais, com os índices i sendo contados a partir da interface.

Na interface Y2/L6[LMO](figura 45.a)) os oxigênios dos planos mais internos mantêm a ocupação dos planos mais próximos à interface no cálculo DFT+U, enquanto no cálculo DFT sua ocupação é reduzida. Para essa estrutura os oxigênios

apicais se mantêm com a mesma ocupação em todas as camadas. Já na interface Y1/L6[LMO](figura 45.b)) os oxigênios mais internos tem sua ocupação reduzida em ambas as metodologias, assim como os oxigênios apicais.

De maneira complementar fizemos a análise da transferência de carga nas maiores interfaces 1x1, que são as interfaces Y3/L3[1x1] terminadas em plano (figura 46.c)) e em cadeia (figura 45.d)), cuja comparação com as interfaces mais realistas está ilustrada na figura 46. Nas interfaces sem as distorções nos octaedros MnO_6 não é possível observar a redução da transferência de carga ao se afastar da interface, o que indica que a presença das distorções é fundamental para a descrição correta dos estados do cobre nas heteroestruturas. Os planos mais internos são equivalentes aos externos nos cálculos DFT e DFT+U para Y3/L3[1x1] terminada em plano e no cálculo DFT+U para Y3/L3[1x1] terminada em cadeia (no cálculo DFT a ocupação aumenta do primeiro plano para o segundo e depois se mantém no terceiro plano).

4.2.3.1 Principais resultados associados à transferência de carga

Para a reprodução dos valores de transferência de carga observados experimentalmente (transferência de ≈ 0.2 elétrons do Mn para o Cu), além do decaimento da transferência de carga ao se afastar da interface, são necessários cálculos DFT+U para a interface, assumindo $U = J = 0$ para os cobres, e a inclusão das distorções nos octaedros MnO_6 . Para essa configuração, tanto na terminação em cadeia quanto na terminação em plano, temos uma transferência de ≈ 0.1 elétrons do Mn para o Cu nos planos mais próximos da interface. O valor de transferência de carga na terminação com o plano é um pouco menor que na terminação com a cadeia, o que acreditamos ser dado a diferença na distância $d_{\text{Cu-O-Mn}}$ da ligação Cu-O-Mn para as diferentes terminações. Como na terminação em plano a distância é maior, o *hopping* entre o Mn e o Cu é menor, transferindo menos carga do que na terminação em cadeia.

4.2.4 Acoplamento magnético

Nesta subseção estão contidos os possíveis acoplamentos permitidos segundo as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) para os orbitais 3d dos cobres

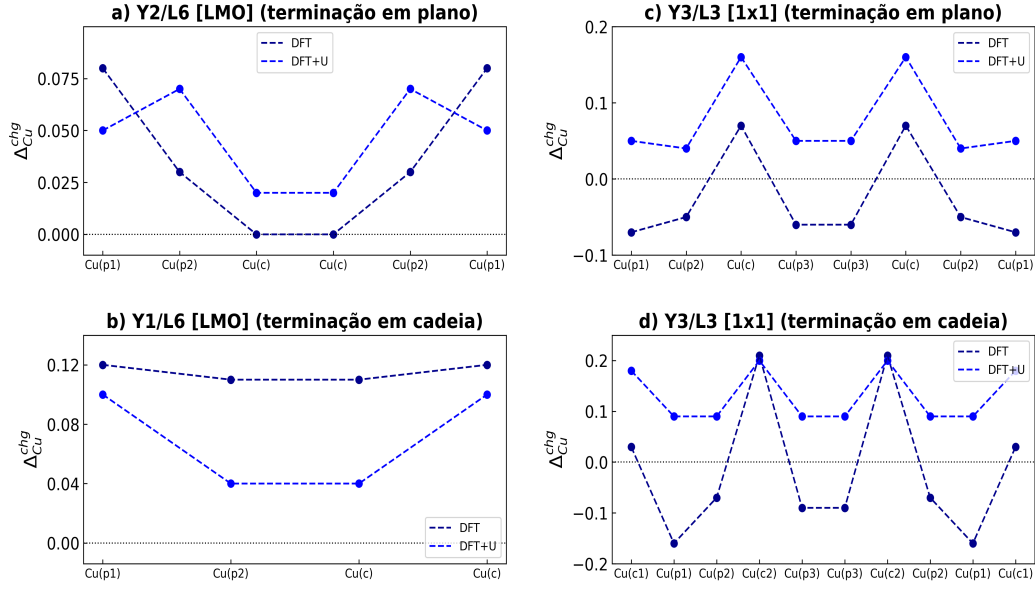


Figura 46 – Comparação entre a transferência de carga nos cobres entre as interfaces com distorção nos octaedros MnO_6 **a)** Y2/L6[LMO] terminada em plano e **b)** Y1/L6[LMO] terminada em cadeia e sem distorção nos octaedros **c)** Y3/L3[1x1] terminada em plano e **d)** Y3/L3[1x1] terminada em cadeia. Cu_{p_i} indicam os cobres dos planos e Cu_{c_i} indicam os cobres das cadeias, com os índices i sendo contados a partir da interface.

e dos manganeses mais próximos à interface, assim como uma breve descrição das regras. Dadas as tendências observadas para a ocupação eletrônica dos níveis d , em comparação aos valores obtidos para os *bulks*, pudemos descrever o acoplamento nas interfaces e ter mais noção sobre os mecanismos físicos que podem estar dominando o ordenamento magnético nas camadas mais próximas às interfaces (*superexchange*, *double exchange* ou *exchange* direto). A magnetização nas interfaces com as cadeias e com os planos serão descritas separadamente, assim como a magnetização dentro do plano CuO_2 . A polarização orbital P_{orb} (adimensional) entre os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$, utilizada para investigar a preferência da ocupação do elétron nos dois orbitais e_g possíveis no manganês, foi calculada como

$$P_{orb} = \frac{n_{x^2-y^2}^{occ} - n_{z^2-r^2}^{occ}}{n_{x^2-y^2}^{occ} + n_{z^2-r^2}^{occ}}. \quad (4.2)$$

4.2.4.1 Possíveis acoplamentos na interface segundo as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson

Uma parte fundamental da física da interface YBCO/LSMO está associada aos diferentes acoplamentos magnéticos possíveis na interface. De um ponto de vista atomístico, utilizando as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA), com foco nas ocupações dos manganeses e cobs que compõem a ligação Mn-O-Cu na interface, podemos determinar o acoplamento magnético na interface. As possíveis ocupações dos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ do Mn e do Cu estão indicadas na figura 47. Experimentalmente, resultados de absorção de raios-X (XAS) indicam que o Cu no YBCO (*bulk*) possui valência $3d^9$ [14], enquanto o Mn no LSMO (*bulk*) pode possuir valências $3d^4$ e $3d^3$ [73], que estão associadas aos Mn nos sítios mais distantes e mais próximos dos Sr, respectivamente. Além disso, por o LSMO ser obtido ao se dopar o LMO, sendo um composto com polarização orbital, o elétron de valência na configuração $3d^4$ pode pertencer tanto ao orbital $d_{x^2-y^2}$ quanto ao orbital $d_{z^2-r^2}$. O Cu, além da valência $3d^9$, pode possuir uma distribuição $3d^8$ [14], adquirindo um buraco no orbital $3d_{z^2-r^2}$ devido à presença da interface. Os estados associados aos demais orbitais (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) não têm alterações na ocupação, e seu acoplamento favorece um fraco ferromagnetismo. O mecanismo que acopla esses orbitais é a troca direta, e sua intensidade é sempre menor do que os acoplamentos associados aos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ que podem estar associados ou ao *superexchange* ou ao *double exchange* e, portanto, foram desconsiderados.

As regras GKA, baseadas na teoria do orbital molecular e nos mecanismos de *double exchange*, *superexchange* e troca direta, podem ser listadas, de maneira resumida [101], como sendo:

1. se na vizinhança de sítios magnéticos os orbitais semi-preenchidos estão na mesma direção (ligação tipo σ), tem-se um forte acoplamento AFM. Caso os orbitais não apontem diretamente uns para os outros (ligação tipo π), o acoplamento ainda é AFM, porém mais fraco. Um orbital totalmente preenchido associado a um orbital vazio também ocasiona num ordenamento AFM.
2. se um orbital semi-preenchido estiver associado a um orbital totalmente

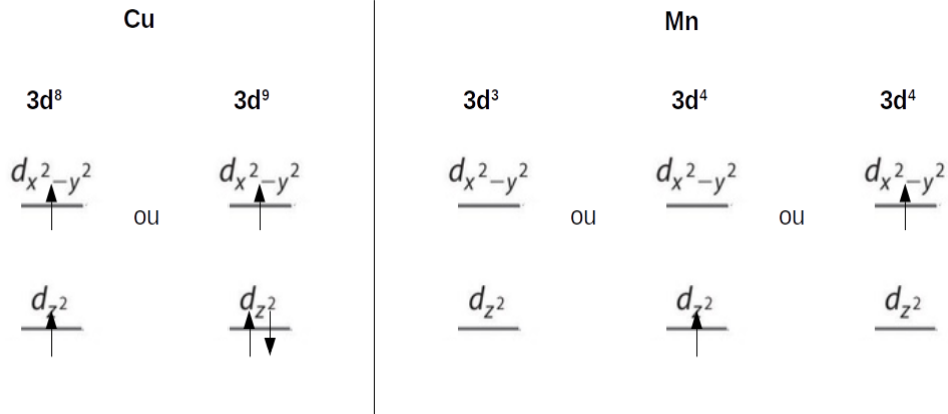


Figura 47 – Possíveis ocupações para os estados $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ do Cu e Mn na interface YBCO/LSMO.

ocupado ou vazio, o acoplamento é FM.

A partir delas, podemos analisar os acoplamentos magnéticos resultantes das 6 possíveis combinações entre os orbitais da figura 47, o que está indicado na figura 48. Do ponto de vista de cálculos DFT, as ocupações calculadas não reproduzem as ocupações atômicas, devido a efeitos de covalência na estrutura, porém tendências relacionadas às mudanças nas ocupações dos orbitais $3d$ podem indicar a formação dos ordenamentos magnéticos distintos nas interfaces analisadas.

4.2.4.2 Interface com as cadeias

A interface com terminação com as cadeias, segundo o obtido em experimentos de absorção de raios-X (XAS) e espalhamento ressonante de raio-X (RSXS) [80], possui um acoplamento FM (figura 49.a)) entre o Cu e o Mn na interface com 4 células unitárias de YBCO e 6 de LCMO. Nas terminações 1 x 1 esse acoplamento é obtido para a interface Y3/L3[1x1] no cálculo DFT+U e para as interfaces Y1/L6[1x1] e Y2/L6[1x1] tanto nos cálculos DFT, quanto DFT+U. A diferença nessas estruturas é que o Mn mais próximo à interface (longe do Sr), com ocupação $3d^4$ em ambas as estruturas, possui uma polarização orbital diferente (tabela 12), com o elétron pertencendo com mais probabilidade ao orbital $3d_{z^2-r^2}$ nas interfaces com acoplamento FM e ao orbital $3d_{x^2-y^2}$ nas interfaces com acoplamento

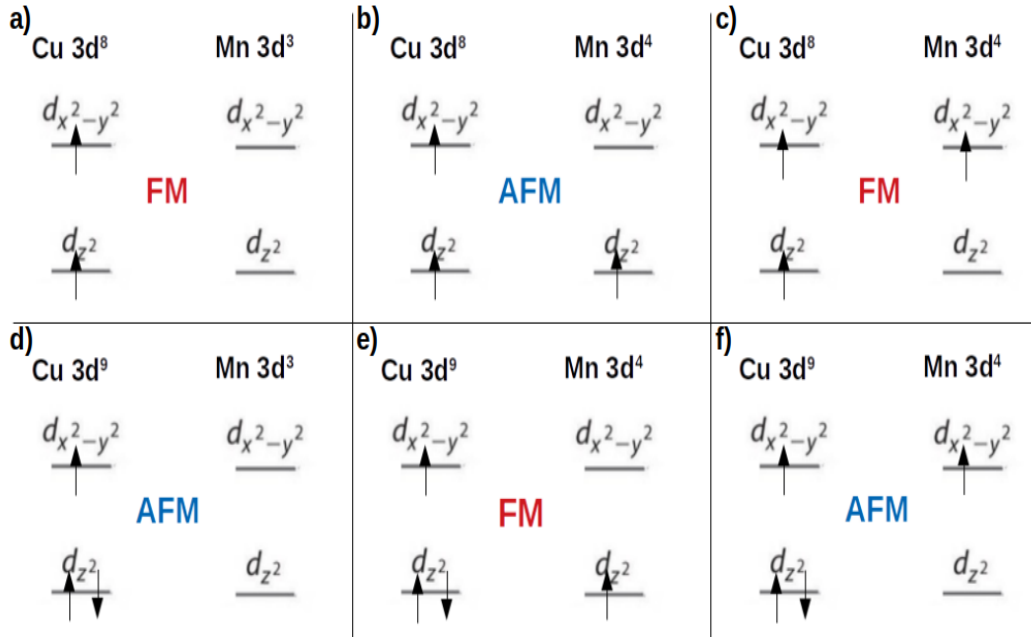


Figura 48 – Acoplamentos magnéticos associados às possíveis ocupações do Cu e Mn da ligação Mn-O-Cu na interface YBCO/LSMO.

AFM, enquanto em todas elas o Cu das cadeias não altera sua ocupação em relação ao *bulk*, sugerindo uma possível configuração $3d^9$. Essas tendências, se analisadas segundo as regras GKA (figura 48), sugerem um acoplamento FM para a combinação $\text{Cu}3d^9 + \text{Mn}3d^4(z^2 - r^2)$ (48.e) e um acoplamento AFM para a ocupação $\text{Cu}3d^9 + \text{Mn}3d^4(x^2 + y^2)$ (48.f), indicando uma possível transição magnética associada à espessura dos filmes finos, que pode estar associada tanto ao aumento da espessura do filme de YBCO (com a presença da correlação eletrônica sendo essencial para sua descrição) quanto ao aumento da espessura do filme de LSMO. Caso não existam as distorções no octaedro MnO_6 é necessária uma espessura maior de LSMO ou aumentar o tamanho do YBCO e incluir a presença do U para se obter um acoplamento FM na interface.

A transição magnética observada ao se ir de 3 unidades cristalinas para 6, acompanhada de uma mudança na polarização orbital, pode estar conectada à alteração do comprimento da ligação Cu-O-Mn entre as estruturas, já que, nas interfaces com 6 u.c. de LSMO (Y1/L6[1x1] e Y2/L6[1x1]) relaxadas, o comprimento da ligação Cu-O-Mn é menor se comparado ao das interfaces com 3 u.c. de LSMO

Pol. orb.	DFT	DFT+U
Y1/L3 [1x1]	+0.01	+0.02
Y1/L6 [1x1]	-0.01	-0.01
Y2/L3 [1x1]	+0.02	+0.04
Y2/L6 [1x1]	-0.02	-0.01
Y3/L3 [1x1]	+0.01	-0.14

Tabela 12 – Polarização orbital do manganês, obtida a partir da equação (4.2), nas interfaces 1 x 1 terminadas com as cadeias. Valores positivos indicam uma preferência de ocupação do orbital $3d_{x^2-y^2}$ enquanto valores negativos indicam uma preferência de ocupação do orbital $3d_{z^2-r^2}$.

(Y1/L3[1x1] e Y2/L3[1x1]). Nas manganitas em sua estrutura *bulk* ocorre algo análogo, pois a distância Mn-O-Mn entre planos se reduz ao ir do LMO (3.915Å) para o LSMO (3.878Å), o que é acompanhado de uma transição AFM-FM. O acoplamento entre os Mn é bastante sensível às alterações estruturais, pois são as distorções dos octaedros MnO_6 (Jahn-Teller) que controlam a ocupação nos Mn e, conseqüentemente, o acoplamento magnético na manganita. O *double exchange*, que favorece o acoplamento FM (LSMO), ocorre para distâncias menores, enquanto o *superexchange*, que favorece o acoplamento AFM (LMO), ocorre para distâncias maiores. O que pode estar ocorrendo ao se aumentar a espessura no LSMO é levar a estrutura de uma configuração mais próxima ao LMO, já que por serem poucos átomos o Sr não faz tanto efeito no Mn na interface, que passa agora a se acoplar AFM com o Cu, para uma mais próxima do LSMO, onde o maior número de Sr na estrutura afeta o ordenamento do Mn próximo à interface e torna o acoplamento entre os planos MnO_2 e o CuO_2 ferromagnético.

O momento magnético do LSMO penetra no YBCO até o segundo plano mais próximo à interface Y3/L3[1x1] tanto nos cálculos DFT quanto nos cálculos DFT+U. Para o cálculo DFT a primeira cadeia mais afastada da interface possui $\mu = 0.02\mu_B$, o que é bem menor que os momentos $\mu \approx 0.30\mu_B$ obtidos para os Cu mais próximos e o Mn da interface tem momento $\mu = 3.2\mu_B$. O momento obtido nos cálculos DFT+U é maior, já que a técnica favorece ocupações parciais dos orbitais ao tornar a dupla ocupação desfavorável energeticamente, com todos os momentos apresentando um aumento de $\approx 0.35\mu_B$, exceto para a cadeia mais interna, que

permanece com momento magnético praticamente nulo. A mudança estrutural nos planos pode justificar a transferência de buracos para o segundo plano, já que a superposição dos orbitais $d_{z^2-r^2}$ dos planos aumenta, o que influencia no *hopping* entre os planos e favorece a troca de carga entre essas camadas.

Para as interfaces $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ o acoplamento FM (figura 49.a)) foi obtido para todas as estruturas e os cálculos indicam um aumento na ocupação dos cobres tanto dos planos, quanto das cadeias, sem indícios de reconstrução orbital, sugerindo uma ocupação d^9 para o Cu. Nossos resultados indicam uma possível ocupação d^4 para o Mn, com polarização favorecendo a presença do elétron no orbital $3d_{z^2-r^2}$ e essa configuração $\text{Cu}3d^9 + \text{Mn}3d^4(z^2 - r^2)$ na ligação Cu-O-Mn na interface resulta no acoplamento FM segundo GKA (48.e). Para os cálculos DFT, o Mn na interface possui $\mu \approx 3.3\mu_B$ (figura 50.a)), enquanto o cobre da interface possui $\mu \approx 0.1\mu_B$. A inclusão do U aumenta bastante os momentos magnéticos no Cu e no Mn em comparação aos cálculos DFT, podendo chegar a $\mu = 3.7\mu_B$ e $\mu = 0.6\mu_B$ respectivamente. O cálculo DFT+U para a estrutura Y1/L6[LMO], com $U = J = 0$ para o Cu, apresenta um ordenamento magnético AFM dentro dos planos CuO_2 e nas cadeias CuO, o que não é observado na literatura.

As distorções no ângulo da ligação Mn-O-Mn induzem uma mudança no ângulo da ligação interfacial Cu-O-Mn (figura 50.b)), que passa agora a ser $\approx 160^\circ$ e favorece a formação de momentos magnéticos nos Cu. Além de aumentar o momento magnético no cobre das cadeias pertencentes à interface, o momento magnético nos planos, nulo nos cálculos DFT para $\theta_{\text{Mn-O-Mn}} > 170^\circ$, passa a ser finito para a estrutura com $\theta_{\text{Mn-O-Mn}} \approx 162^\circ$. No cálculo DFT+U para a estrutura Y1/L6[LMO], com $U = J = 0$ para o Cu, a influência do U apenas no LSMO não é suficiente para induzir um momento magnético considerável no YBCO ($\approx 0.2\mu_B$), indicando que a presença da interação coulombiana no cuprato tende a aumentar a magnetização induzida nos cobres. O momento magnético estimado experimentalmente a partir de resultados de dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD) ^[12] é de $0.06\mu_B/\text{Cu}$, da mesma ordem que o obtido em nossos cálculos DFT e DFT+U para a interface Y1/L6[LMO] ($\mu \approx 0.1\mu_B$). Outro fenômeno que ocorre devido à diminuição de $\theta_{\text{Mn-O-Mn}}$ é a mudança do ordenamento magnético entre o plano CuO_2 e a cadeia CuO nos cálculos DFT, que vai de FM para AFM

ao se mudar $\theta_{Mn-O-Mn}$ de 180° para $\approx 160^\circ$.

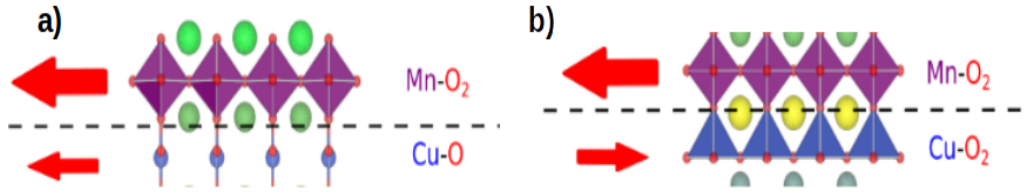


Figura 49 – Acoplamento magnético ilustrativo na **a)** interface com a cadeia e **b)** interface com os planos.

4.2.4.3 Interface com os planos

O acoplamento nas interfaces 1×1 encontrado em nossos resultados é sempre AFM (figura 49.b)), concordando com o já reportado anteriormente^[80] para o LCMO, com momento $\mu \approx 3.00\mu_B$ para os Mn próximos à interface e $\mu \approx 0.30\mu_B$ para os Cu dos planos no cálculo DFT. Para os cálculos DFT+U os momentos obtidos são aproximadamente $0.3\mu_B$ maiores tanto para o Cu, quanto para o Mn. O cobre das cadeias tem momento praticamente nulo nas interfaces com os planos, ficando em torno de $0.03\mu_B$. A ocupação dos orbitais $3d_{z^2-r^2}$ diminui em comparação ao *bulk*, indicando uma possível configuração $3d^8$ para o cobre. Essa ocupação do cobre, associada à ocupação $3d^4$ do manganês na interface, com polarização favorável para o orbital $3d_{z^2-r^2}$, acarreta num acoplamento AFM segundo GKA (figura 48.b)). A redução na ocupação do orbital $3d_{z^2-r^2}$ do Cu também corrobora com a presença de um mecanismo de reconstrução orbital, utilizado em alguns casos para se descrever o surgimento de fenômenos emergentes em interfaces de óxidos complexos^{[65], [12]} e indica o aparecimento de buracos no orbital $d_{z^2-r^2}$ do cobre dos planos devido à presença da interface.

O acoplamento encontrado nas interfaces $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ foi AFM (figura 49.b)) para todas as estruturas e os cálculos DFT e DFT+U não apresentam uma alteração significativa na ocupação dos cobres dos planos, ou seja, sem indícios de reconstrução orbital, sugerindo uma ocupação d^9 para o Cu da interface. Nossos resultados apontam uma redução na ocupação do Mn, indicando uma possível ocupação

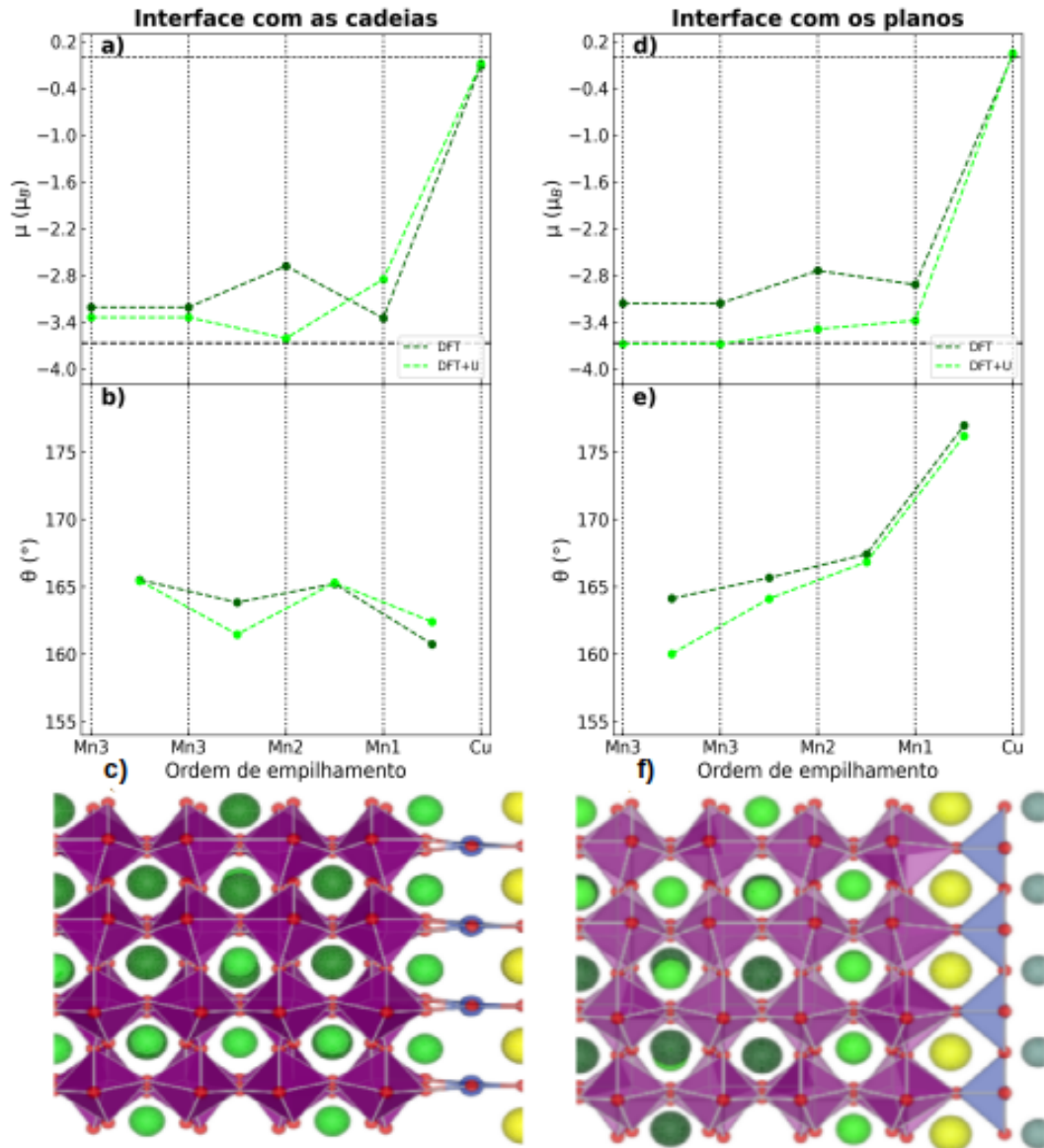


Figura 50 – As figuras a) e d) indicam os momentos magnéticos para as interfaces com distorções baseadas no LMO terminadas nas cadeias CuO (Y1/L6[LMO]) e nos planos CuO₂ (Y2/L6[LMO]), respectivamente, cujas estruturas estão ilustradas nas figuras c) (cadeias) e f) (planos). b) e e) indicam os valores do ângulo de ligação θ entre os Mn mais próximos às interfaces e os primeiros Cu nas interfaces correspondentes.

d^3 e a configuração $\text{Cu}3d^9 + \text{Mn}3d^3$ na ligação Cu-O-Mn na interface resulta no acoplamento AFM segundo GKA (figura 48.d).

Para os cálculos DFT, o Mn na interface possui $\mu \approx 2.9\mu_B$ (figura 50.d)), enquanto o cobre da interface possui $\mu \approx 0.02\mu_B$. A presença do U aumenta bastante os momentos do Cu e do Mn, podendo chegar a $\mu = 3.4\mu_B$ e $\mu = 0.7\mu_B$, respectivamente. As distorções no ângulo da ligação Mn-O-Mn também induzem mudanças no ângulo da ligação interfacial Cu-O-Mn, além de aumentar a magnetização induzida nos Cu. O momento magnético no segundo plano, nulo nos cálculos DFT nas estruturas cúbicas, passa a ser finito nas estruturas intermediárias e relaxadas a partir do LMO. No cálculo DFT+U para a estrutura Y2/L6[LMO], com $U = J = 0$ para o Cu, a influência do U apenas no LSMO não é suficiente para induzir um momento magnético considerável no YBCO ($\approx 0.05\mu_N$), indicando que a interação coulombiana no cuprato tende a aumentar a magnetização induzida nos cobres. Esse valor de magnetização encontrado para a interface mais realista (Y2/L6[LMO]) é bem próximo ao estimado experimentalmente a partir de resultados de XMCD,^[12] sendo de $\approx 0.06\mu_B$ por cobre.

A mobilidade eletrônica no LSMO está associada às distorções Jahn-Teller nos octaedros MnO_6 , com o *hopping* sendo menor para o LMO, onde a dopagem x é nula, e aumentando para $x > 0$, o que é acompanhado de uma redução na distorção do octaedro. Essa redução ocorre devido à presença dos Sr dopantes, que são menores que os La, aumentando o ângulo $\theta_{\text{Mn-O-Mn}}$ e acarretando na transição metal-isolante na manganita (*bulk*)^[100]. Como na interface com o plano as distorções dos octaedros são menores (figura 50.d), se comparadas às que ocorrem na interface com a cadeia, a maior mobilidade dos elétrons do Mn pode estar influenciando ainda mais a mudança na ocupação dos cobres.

Em resumo a configuração que melhor descreve o observado experimentalmente nas interfaces^[12] são cálculos DFT+U para o LSMO e cálculos DFT para o YBCO, junto com a presença das distorções dos octaedros MnO_6 baseadas nos valores experimentais do LMO. Dessa forma a descrição do acoplamento magnético nos Mn e Cu próximos à interface e a ordem de grandeza dos momentos induzidos no cobre ($\approx 0.06\mu_B$) podem ser reproduzidas. Além disso, a transferência de carga nessas estruturas é da ordem dos momentos induzidos, indicando que a magnetização

ocorre por causa de uma transferência de elétrons dos manganeses para os cobres na interface.

4.2.4.4 Magnetização dentro do plano de cobre e *dead layer* do LSMO

O ordenamento FM dentro do plano CuO_2 não está presente no diagrama de fases obtido para os cupratos *bulk* (figura 6), induzido pela presença do LSMO. Como o YBCO tetragonal ($\delta = 1$) possui uma fase AFM, devido à ocupação do Cu ser d^9 , a tendência é que o ordenamento dentro do plano CuO_2 seja antiferromagnético nas interfaces por causa do *superexchange* e do YBCO agora estar confinado em uma geometria tetragonal. Além disso, o LSMO tem transições magnéticas conectadas com transições/mudanças estruturais em seu diagrama (figura 17), que podem estar influenciando o magnetismo nos planos, já que na interface os parâmetros de rede se alteram. Então na interface ocorre a competição entre termos de acoplamento FM e AFM.

O cálculo DFT+U para a estrutura Y1/L6[LMO], com $U = J = 0$ para o Cu, apresenta um ordenamento magnético AFM dentro dos planos CuO_2 e nas cadeias CuO, o que não é observado na literatura. Isso indica que aumentar o tamanho do LSMO e reproduzir as distorções dos octaedros corretamente reduz a força do acoplamento FM e o *superexchange* passa a dominar no plano, gerando o acoplamento AFM.

O acoplamento magnético dentro do plano MnO_2 é sempre ferromagnético, porém entre os planos, acoplamentos antiferromagnéticos podem ocorrer e, caso todos os planos se alinhem antiferromagneticamente próximo à interface, ocorre uma configuração de *dead layer* no material, onde a magnetização líquida no LSMO é nula. Em nossos resultados observamos que para as interfaces com as cadeias consideradas a configuração de *dead layer* nunca é mais estável, como o indicado na tabela 13. Para as interfaces com os planos a *dead layer* ocorre para as estruturas Y3/L3[1x1], Y2/L3[inter] e Y2/L6[LMO] nos cálculos DFT e para as interfaces Y3/L3[1x1], Y2/L3[cub] e Y2/L3[inter] nos cálculos DFT+U, como o indicado na tabela 14. Ao se aumentar a espessura do LSMO, como para a estrutura Y2/L6[LMO], vemos que a fase FM é recuperada para o cálculo DFT+U.

$E_{FM} - E_{AFM}$	DFT[eV]	DFT+U[eV]
LSMO <i>bulk</i>	+0.38	-
Y1/L3 [1x1]	-0.03	-1.91
Y2/L3 [1x1]	-0.03	-
Y3/L3 [1x1]	-0.06	-0.13
Y1/L3[cub]	-0.04	-0.56
Y1/L3[inter]	-0.06	-1.83
Y1/L6[LMO]	-	-

Tabela 13 – Diferença de energia entre as fases com ordenamento AFM (*dead layer*) e FM mais estáveis entre os planos de MnO_2 para as diferentes interfaces com terminação em cadeia e para o LSMO *bulk*. Valores positivos indicam ordenamento FM mais estável, enquanto valores negativos indicam ordenamento AFM mais estável. '-' indica que não foi possível estabilizar um ordenamento AFM.

$E_{FM} - E_{AFM}$	DFT[eV]	DFT+U[eV]
LSMO <i>bulk</i>	+0.38	-
Y2/L3 [1x1]	-	-0.75
Y3/L3 [1x1]	+0.02	+0.10
Y2/L3[cub]	-0.10	+1.56
Y2/L3[inter]	+0.03	+0.78
Y2/L6[LMO]	+0.07	-1.69

Tabela 14 – Diferença de energia entre as fases com ordenamento AFM (*dead layer*) e FM mais estáveis entre os planos de MnO_2 para as diferentes interfaces com terminação em plano e para o LSMO *bulk*. Valores positivos indicam ordenamento FM mais estável, enquanto valores negativos indicam ordenamento AFM mais estável. '-' indica que não foi possível estabilizar um ordenamento AFM.

4.2.4.5 Principais resultados associados ao magnetismo nas interfaces

Nas heteroestruturas terminadas em cadeia o acoplamento magnético entre o Cu e o Mn da interface é AFM para pequenas espessuras de YBCO e LSMO e sem as distorções nos octaedros MnO_6 , com uma ocupação $\text{Cu-}3d^9 + \text{Mn-}3d^4(x^2 - y^2)$. Caso se aumente a espessura do YBCO e do LSMO, ou se inclua as distorções, o acoplamento na interface passa a ser FM, com uma ocupação $\text{Cu-}3d^9 + \text{Mn-}3d^4(z^2 - r^2)$, ou seja, a transição AFM-FM ocorre por causa da alteração da polarização orbital no Mn, como ilustrado na figura 51.

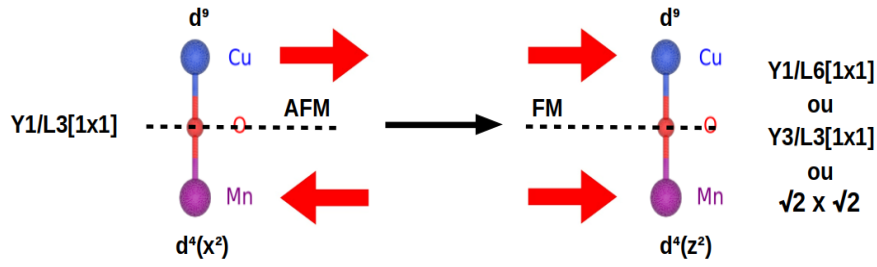


Figura 51 – Esquema ilustrativo do acoplamento magnético entre o Mn e o Cu para as interfaces terminadas em cadeia.

Para as heteroestruturas terminadas em plano o acoplamento magnético entre o Cu e o Mn da interface é AFM em todos os cálculos, porém esse antiferromagnetismo possui origens diferentes. Nas interfaces 1x1 a ocupação é $\text{Cu-}3d^8 + \text{Mn-}3d^4(z^2 - r^2)$, enquanto nas interfaces $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ a ocupação é $\text{Cu-}3d^9 + \text{Mn-}3d^4(x^2 - y^2)$, ou seja, a ocupação no cobre e a polarização orbital no manganês mudam ao se incluir as distorções nos octaedros MnO_6 , como ilustrado na figura 52.

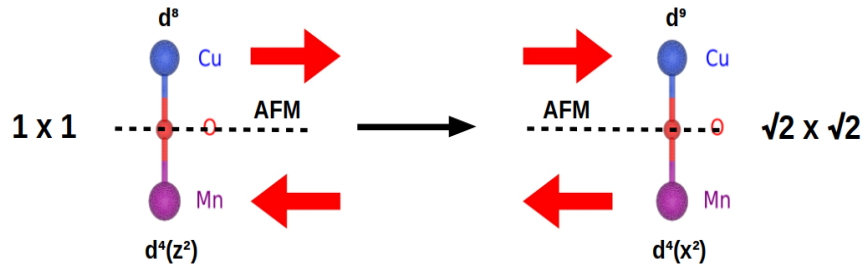


Figura 52 – Esquema ilustrativo do acoplamento magnético entre o Mn e o Cu para as interfaces terminadas em plano.

A presença da interface com o LSMO induz momentos magnéticos nos cobres dos planos, que se acoplam ferromagneticamente dentro do plano, além de reduzir os momentos magnéticos dos Mn próximos à interface. O valor do momento magnético induzido no cobre para as interfaces mais realistas ($\approx 0.1\mu_B$), ou seja, aquelas com geometria $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ no plano relaxadas a partir das distorções do LMO e com inclusão do U no LSMO, é da ordem da transferência de carga (≈ 0.1 elétron), além de decair de maneira similar ao se afastar da interface. Esse comportamento para

o magnetismo, associado à transferência de carga, está ilustrado para a interface Y2/L6[LMO] (terminada em plano) na figura 52.

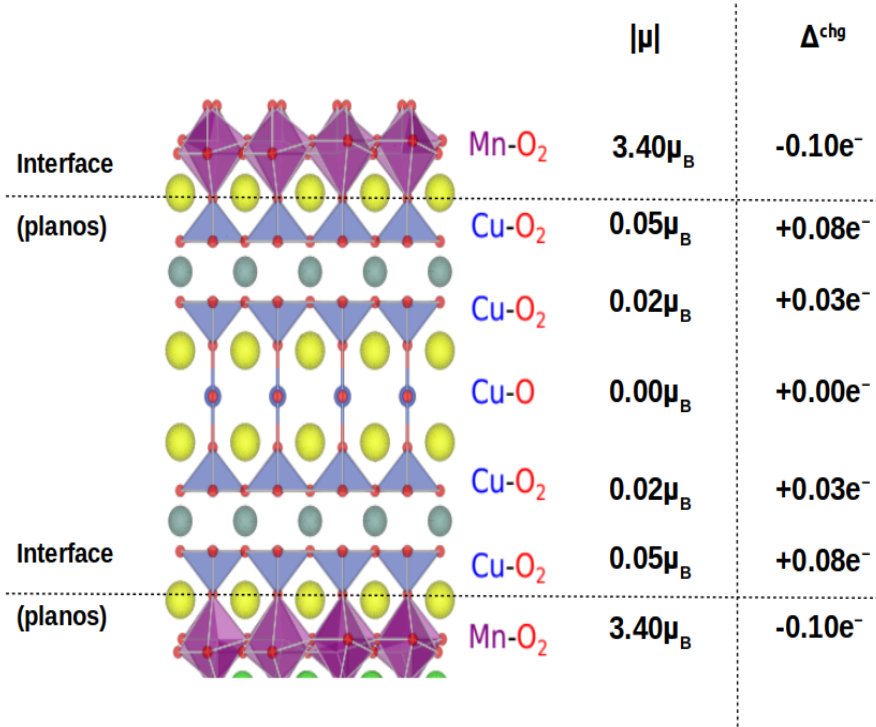


Figura 53 – Esquema ilustrativo do acoplamento magnético entre o Mn e o Cu para as interfaces terminadas em plano. $|\mu|$ é o módulo da magnetização por camada e Δ^{chg} é a transferência de carga em comparação ao *bulk*

4.2.5 Estados eletrônicos Cu-3d

Nesta subseção estão contidos os efeitos causados na estrutura eletrônica do cobre devido à presença da interface. Nossos resultados indicam que a indução de momentos magnéticos nos cobres, as alterações na estrutura do YBCO, a presença da repulsão coulombiana estática local U , assim como a mudança na ocupação dos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres e manganeses próximos à interface, modificam os estados eletrônicos do cobre em relação ao *bulk* e podem dar origem a fenômenos emergentes, como a formação de momentos magnéticos no Cu. Para analisar o deslocamento das bandas de energia na estrutura eletrônica, calculamos a média

energética, também conhecida como 'centro' da banda, $\langle \epsilon \rangle$ das bandas associadas aos orbitais $3d$ do cobre, que pode ser obtida para uma banda associada a um orbital i qualquer como

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} E n_i(E) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} n_i(E) dE}. \quad (4.3)$$

Para as interfaces Y1/L3[1x1], Y1/L6[1x1], Y2/L3[1x1] e Y2/L6[1x1] terminadas em cadeia, os cálculos apresentaram uma estrutura eletrônica metálica como mostrado na figura 54, com os estados associados aos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres e dos manganeses cruzando a energia de Fermi tanto nos cálculos DFT quanto DFT+U. Para a interface Y3/L3 ocorre uma fase isolante ao se adicionar o U , como indicado na densidade de estados total (TDOS) na figura 54.c), na qual o *gap* é majoritariamente formado entre o estado $3d_{z^2-r^2}$ do Cu das cadeias (banda de valência) e os estados $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ do Mn (banda de condução). Isso pode estar ocorrendo dado a presença do U , que nessa estrutura força uma fase isolante FM no YBCO. Quando o número de camadas de YBCO chega a 3, com apenas 1 LSMO na interface, o *gap* abre em torno de E_f . Para essa configuração isolante o manganês não muda sua ocupação, diferentemente das outras estruturas, e a distância da ligação Mn-O-Cu é a maior dentre todas as estruturas, o que pode estar suprimindo a transferência de carga entre o LSMO e o YBCO e o *hopping* entre os materiais, fazendo com que a repulsão coulombiana seja mais relevante e force a localização nos cobres e manganeses.

A densidade de estados no *bulk* próximo ao nível de Fermi é dominada pelo orbital $3d_{x^2-y^2}$ do cobre (figuras 35.b) e 35.e)), porém nos cálculos para as interfaces Y1/L3[1x1], Y2/L3[1x1] e Y3/L3[1x1] com as cadeias o orbital $3d_{z^2-r^2}$ do cobre da cadeia domina. Isso ocorre pois a presença do LSMO em contato direto com a cadeia transfere elétrons para o cobre por meio do orbital p_z do O da interface para o orbital $3d_{z^2-r^2}$ do cobre da cadeia, aumentando a influência do orbital $3d_{z^2-r^2}$ próximo ao nível de Fermi.

Nas interfaces $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ com as cadeias, a presença do U diminui a densidade de estados no nível de Fermi, com as principais reduções ocorrendo nos estados associados aos Cu (tanto dos planos quanto das cadeias). Mesmo quando $U = J = 0$ (interface Y1/L6[LMO]) para os cobres a densidade de estados é bastante reduzida

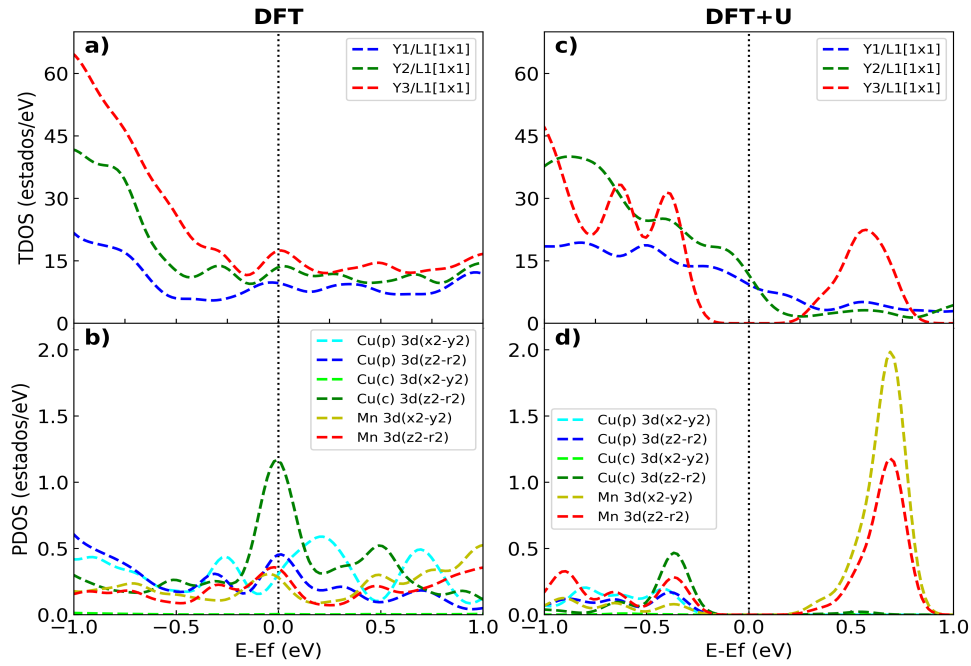


Figura 54 – TDOS para as estruturas Y1/L3[1x1], Y2/L3[1x1] e Y3/L3[1x1] com as cadeias nos cálculos **a)** DFT e **c)** DFT+U. As figuras **b)** e **d)** indicam as PDOS nos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres e do manganês na interface Y3/L3[1x1] para os cálculos DFT e DFT+U, respectivamente.

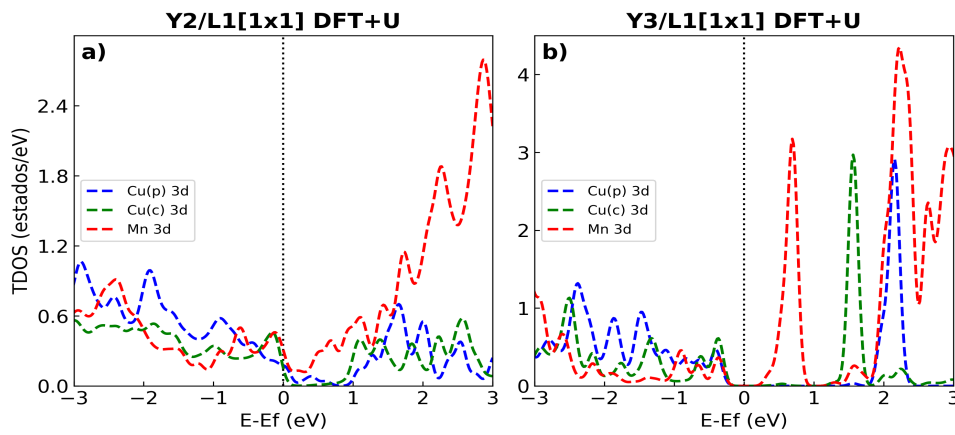


Figura 55 – PDOS nos átomos de cobre e manganês para as estruturas **a)** Y2/L3[1x1] e **b)** Y3/L3[1x1] com as cadeias obtida para o cálculo DFT+U.

próximo à E_f ($\approx 50\%$), indicando que a supressão dos estados do cobre próximo à E_f é um efeito intrinsecamente associado à presença da interface com o LSMO, que por meio da transferência de carga e da magnetização induzida nos cobres, altera a estrutura eletrônica. Além disso, na interface com as maiores distorções (Y1/L6[LMO]) os estados presentes próximo à E_f além de serem dominados pelo orbital $3d_{x^2-y^2}$ dos planos, como no YBCO *bulk*, os orbitais $3d_{z^2-r^2}$ das cadeias também se tornam relevantes, tanto no cálculo DFT quanto no cálculo DFT+U (56.b) e 56.d)). A presença de distorções na estrutura aumenta a ocupação no nível de Fermi, possivelmente devido à mudança induzida pelo LSMO no ângulo da ligação interfacial Cu-O-Mn, que passa a ser de 171.2° no cálculo DFT e 163.9° no cálculo DFT+U, além de aumentar a distância entre o cobre e o manganês (figura 10). Além disso, observamos que a presença do U apenas no LSMO, como ilustrado na figura 56.d), aumenta levemente a PDOS no orbital $3d_{x^2-y^2}$ do cobre do plano em comparação ao cálculo DFT (56.b)).

As interfaces 1×1 terminadas nos planos apresentam um comportamento metálico tanto nos cálculos DFT (figura 57.a)) quanto nos cálculos DFT+U (figura 57.c)), com a presença do U reduzindo a TDOS apenas na interface Y3/L3[1x1]. No cálculo DFT as energias próximas ao nível de Fermi são dominadas pelo orbital $3d_{x^2-y^2}$ do cobre do plano e $3d_{z^2-r^2}$ do cobre da cadeia, como ilustrado na figura 57.b), porém nos cálculos DFT+U, ilustrados na figura 57.d), a densidade de estados dos estados associados aos cobres dos primeiros planos CuO_2 é bastante reduzida próximo ao nível de Fermi. Com isso os orbitais $3d_{z^2-r^2}$ do cobre das cadeias e $3d_{x^2-y^2}$ do manganês passam a ser os mais relevantes. Essa mudança nos estados do plano indica um comportamento mais localizado do cobre e, talvez, essa estrutura esteja na iminência de abrir um *gap* isolante, o que pode ser realizado, possivelmente, ao aumentar o tamanho do LSMO, com base na transição supercondutor-isolante reportada na literatura para a interface YBCO/LCMO^[76]. Diferentemente do YBCO *bulk*, onde a contribuição da cadeia é menor, os orbitais $3d_{z^2-r^2}$ do cobre da cadeia agora possuem uma PDOS equivalente à do orbital $3d_{x^2-y^2}$ do cobre do plano no cálculo DFT. Para o cálculo DFT+U os orbitais do plano são reduzidos e o orbital $3d_{z^2-r^2}$ da cadeia se torna o mais relevante para os cobres.

Já para as interfaces $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ com os planos a presença do U diminui a densidade

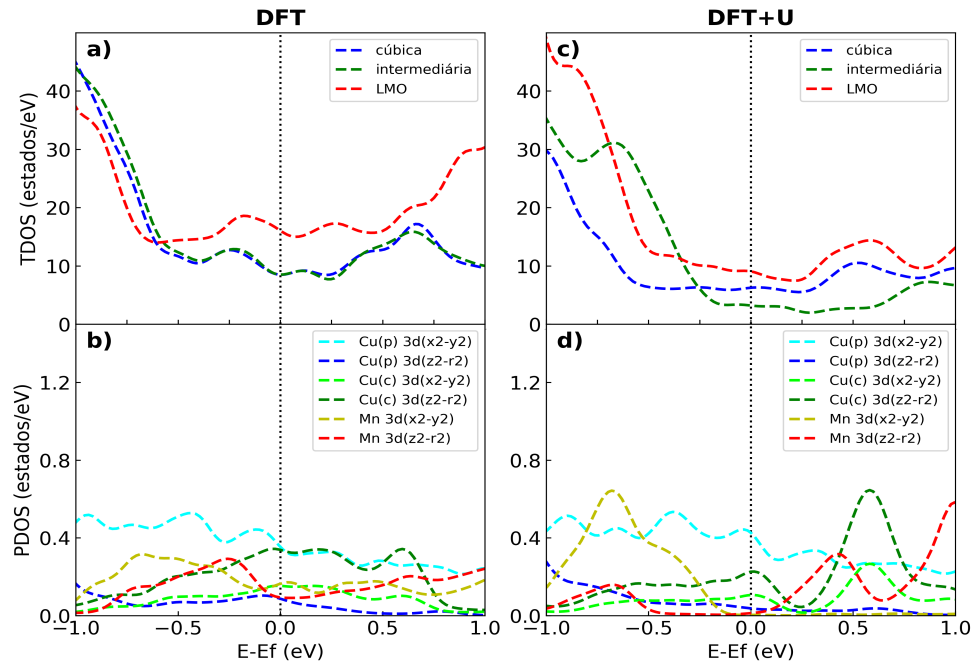


Figura 56 – TDOS para as estruturas Y1/L3[cúbica], Y1/L3[intermediária] e Y1/L6[LMO] com as cadeias nos cálculos **a)** DFT e **c)** DFT+U. As figuras **b)** e **d)** indicam as PDOS nos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres e do manganês na interface Y1/L6[LMO] para os cálculos DFT e DFT+U, respectivamente.

de estados no nível de Fermi (figura 58.b)), ocorrendo as maiores reduções nos estados associados aos Cu (tanto dos planos quanto das cadeias). A densidade de estados projetada nos Mn também diminui, mas sua redução é relativamente pequena se comparada à dos cobres. Para a interface Y2/L6[LMO] a densidade de estados praticamente não reduz próximo à E_f , com a maior redução ocorrendo no manganês. As distorções na estrutura influenciam a TDOS de maneira análoga ao que ocorre na interface com as cadeias, onde o aumento da distorção do ângulo da ligação Cu-O-Mn estando associado a um aumento na densidade de estados no nível de Fermi. Na interface Y2/L6[LMO] com os planos, quando $U = J = 0$ para o cobre, os estados dos cobres das cadeias e dos planos são um pouco reduzidos no cálculo DFT+U (figura 58.d)) em comparação ao obtido para o cálculo DFT

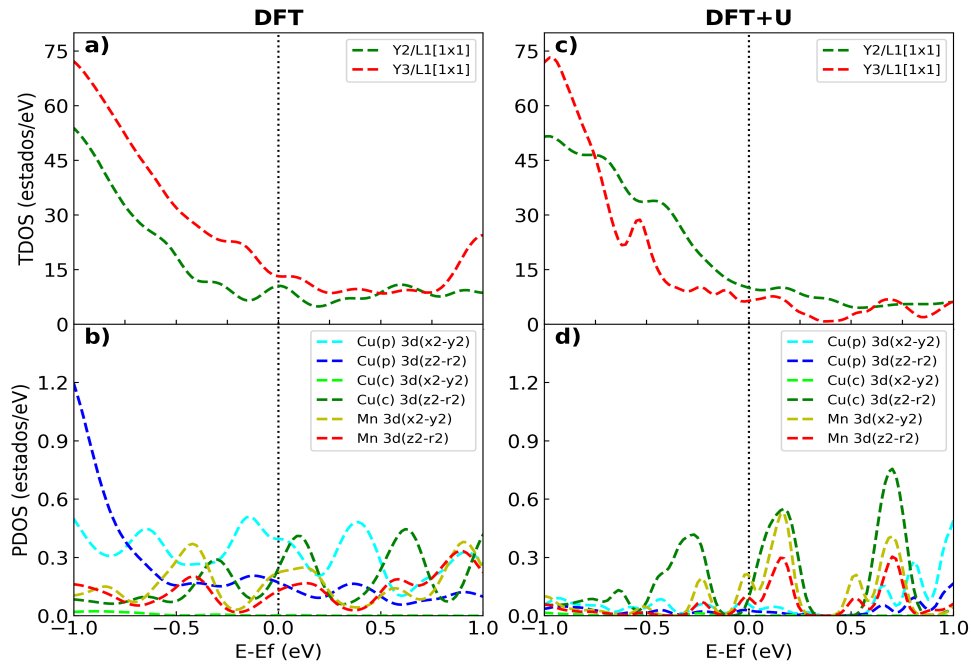


Figura 57 – TDOS para as estruturas Y2/L3[1x1] e Y3/L3[1x1] com os planos nos cálculos **a)** DFT e **c)** DFT+U. As figuras **b)** e **d)** indicam as PDOS nos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres e do manganês na interface Y3/L3[1x1] para os cálculos DFT e DFT+U, respectivamente.

(figura 58.b)), com os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ do cobre do plano, $3d_{z^2-r^2}$ do cobre da cadeia e $3d_{x^2-y^2}$ do manganês sendo os de maior contribuição próximo à E_f . Isso indica que, para a proposição de um modelo que permita observar as mudanças obtidas nos cálculos DFT e DFT+U, esses orbitais devem ser considerados.

Nas interfaces 1x1 com as cadeias, devido às cadeias CuO estarem na interface e os planos CuO₂ estarem mais internos, as bandas obtidas no cálculo DFT, associadas aos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres dos planos mais próximos à interface, se deslocam para cerca de 0.1eV abaixo em energia em comparação ao YBCO *bulk*. Além disso, as bandas associadas aos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres das cadeias se deslocam 0.5eV para energias mais baixas, reforçando que a presença do LSMO altera significativamente a densidade de estados projetada nos átomos do YBCO próximos à interface. A presença do U aumenta ainda mais o deslocamento

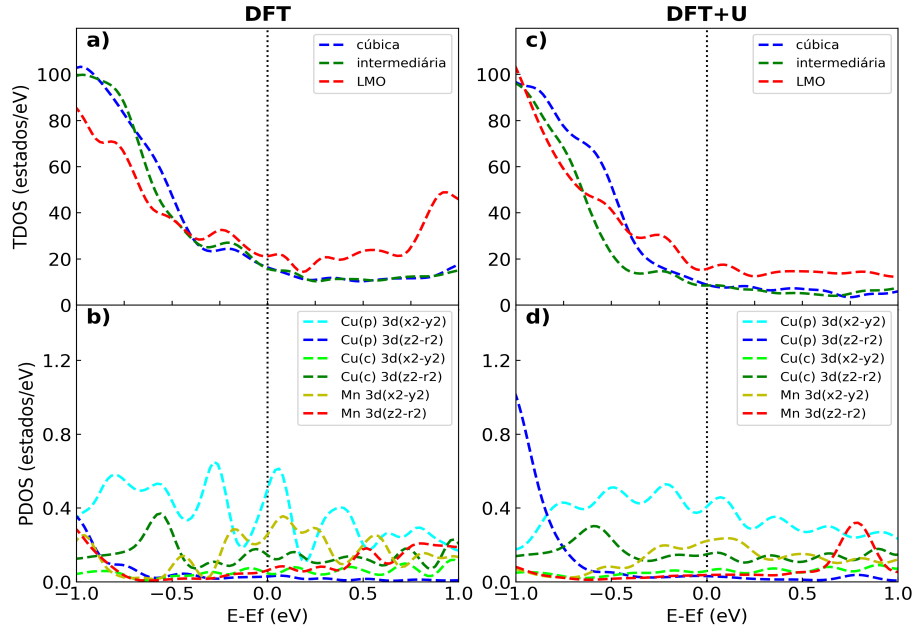


Figura 58 – TDOS para as estruturas Y2/L3[cúbica], Y2/L3[intermediária] e Y2/L6[LMO] com os planos nos cálculos **a)** DFT e **c)** DFT+U. As figuras **b)** e **d)** indicam as PDOS nos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres e do manganês na interface Y2/L6[LMO] para os cálculos DFT e DFT+U, respectivamente.

dos centros das bandas, que fica $\approx 1.5eV$ menor que no *bulk* para ambos os orbitais de ambos os cobres. As distorções nos octaedros MnO_6 fazem com que as bandas pertencentes aos planos mais internos tenham um deslocamento maior do que nas interfaces 1x1, sendo da ordem de $0.5eV$ menor que o observado para o *bulk* ($0.4eV$ menor que nas 1x1) no cálculo DFT e $2.0eV$ menor que no *bulk* no cálculo DFT+U ($0.5eV$ menor que nas 1x1).

Já para as interfaces 1x1 com os planos as bandas obtidas no cálculo DFT, associadas aos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres dos planos mais próximos à interface se deslocam para cerca de $0.2eV$ abaixo em energia em comparação ao YBCO *bulk*, enquanto as bandas associadas aos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$ dos cobres das cadeias se deslocam $0.5eV$ para energias mais baixas. A presença do U aumenta ainda mais o deslocamento dos centros das bandas, que fica $\approx 2.0eV$ menor que

no *bulk* para ambos os orbitais de ambos os cobres. As distorções nos octaedros MnO_6 fazem com que as bandas pertencentes aos planos mais internos tenham um deslocamento maior do que nas interfaces 1×1 , sendo da ordem de 0.3eV menor que o observado para o *bulk* (0.1eV menor que nas 1×1) no cálculo DFT e 2.5eV menor que no *bulk* no cálculo DFT+U (1.0eV menor que nas 1×1). As interfaces Y1/L6[LMO] (terminada em cadeia) e Y2/L6[LMO] (terminada em plano), com $U = J = 0$ para o cobre apresentam valores equivalentes para as alterações nos centros das bandas se considerarmos ou não os parâmetros U e J no LSMO.

Se compararmos a densidade de estados projetada nos cobres do plano e da cadeia entre o cálculo DFT com *strain* para o YBCO *bulk* e o cálculo DFT+U para a interface Y2/L6[LMO] terminada em plano tomando $U = J = 0$ para o cobre, que são os cálculos que melhor reproduzem os resultados experimentais obtidos para o *bulk* com *strain* e para a interface com os planos, respectivamente, temos o ilustrado na figura 59. A densidade de estados do plano mais próximo à interface (figura 59.b)) é reduzida próximo à E_f , principalmente na região em torno de -2eV abaixo do nível de Fermi, onde a elevação presente no *bulk* (figura 59.a)) diminui significativamente. A densidade de estados projetada nas cadeias é menos alterada, indicando um comportamento mais próximo ao *bulk* ao se distanciar da interface. Além disso, os cobres dos planos mais internos também tem sua densidade de estados menos afetada, como pode ser visto na figura 59.c).

4.2.5.1 Principais resultados associados aos estados eletrônicos do cobre

Em ambas as interfaces o aumento da espessura do YBCO gera um aumento da DOS próximo à energia de Fermi, que é ainda maior para as estruturas com as distorções nos octaedros MnO_6 . Além disso, os estados mais relevantes próximos à E_f são os associados aos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ do cobre do plano, $3d_{z^2-r^2}$ do cobre da cadeia e $3d_{x^2-y^2}$ do manganês. Para o modelo mais realista (interface Y2/L6[LMO]) a presença do LSMO reduz a PDOS nos cobres dos primeiros planos (em relação ao *bulk*), com essa redução diminuindo ao se afastar da interface, indicando que as camadas mais internas vão em direção ao comportamento do *bulk*.

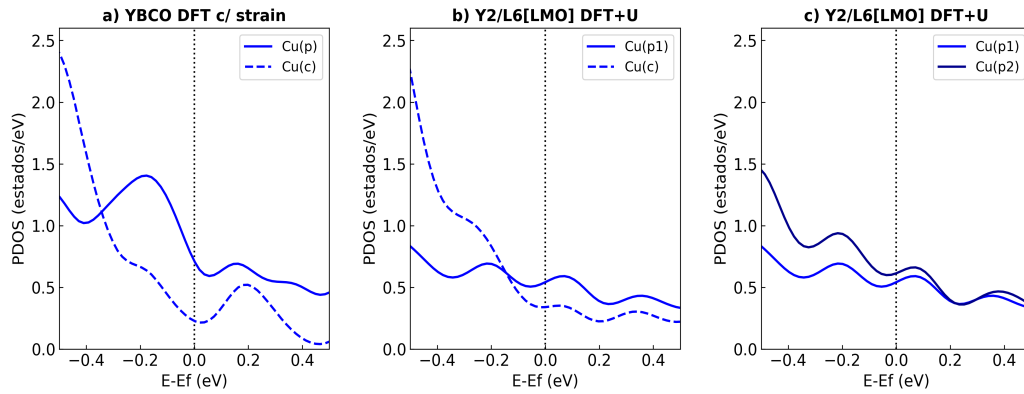


Figura 59 – PDOS nos cobres dos planos e das cadeias para **a)** YBCO *bulk* DFT e **b)** Y2/L6[LMO] DFT+U com $U = J = 0$ para o cobre. **c)** Indica a diferença da densidade de estados projetada no cobre mais próximo e mais distante da interface em Y2/L6[LMO].

4.2.6 Possíveis consequências para a supercondutividade

Esta subseção consiste na tentativa de relacionar os resultados obtidos para a fase normal do material, com a fase supercondutora. A presença da interface com o LSMO altera a estrutura cristalina e eletrônica do cobre, assim como induz uma magnetização e uma mudança na ocupação dos orbitais $3d$. Esses fenômenos podem dar indícios de como a formação dos pares de Cooper é afetada pelo LSMO e nos auxilia a entender um pouco melhor os efeitos observados experimentalmente.

O valor de T_c nos cupratos possui uma dependência muito forte do tipo de material, indo de $40K$ no LSCO a $138K$ no HBCCO. Se analisarmos os cupratos a partir do modelo $p-d$ para o plano, os parâmetros que se alteram ao longo da família dos cupratos são o *gap* de carga $\Delta_{pd} = \epsilon_d - \epsilon_p$ e o valor do *hopping* entre segundos vizinhos nos oxigênios $t_{pp'}$ [50]. O comportamento de T_c com relação a esses parâmetros já foi determinado no modelo $p-d$ a partir de uma análise semi-empírica, onde se comparou os valores de T_c experimentais para os cupratos com os valores dos parâmetros Δ_{pd} e $t_{pp'}$, como ilustrado na figura 60. Foi concluído que o aumento de $t_{pp'}$ ou a diminuição de Δ_{pd} levam ao aumento de T_c [50]. Para os cupratos com apenas um plano em sua estrutura, foi feita uma conexão direta dos valores de T_c e o parâmetro estrutural $d_{Cu-O}^{\hat{z}}$ [103], que é a distância entre o cobre

dos planos CuO_2 (que são as estruturas onde a supercondutividade ocorre) e o oxigênio apical pertencente aos octaedros CuO_6 ou os tetraedros CuO_5 , utilizando o comportamento do parâmetro $r \sim t_{pp'}/t_{pp}$ (figura 61). Caso $d_{\text{Cu}-\text{O}}^{\hat{z}}$ aumente, $t_{pp'}$ diminui e Δ_{pd} aumenta, então se observa um aumento de T_c e, caso $d_{\text{Cu}-\text{O}}^{\hat{z}}$ diminua, o oposto ocorre, e T_c também diminui. Para sistemas com mais de um plano CuO_2 na célula unitária, como o YBCO, que possui dois, a conexão entre as mudanças estruturais no supercondutor e T_c não é direta, pois novas grandezas estruturais passam a influenciar no comportamento dos parâmetros relevantes (Δ_{pd} e $t_{pp'}$), como a distância $d_{\text{Cu}-\text{Cu}}$ entre os planos distintos.

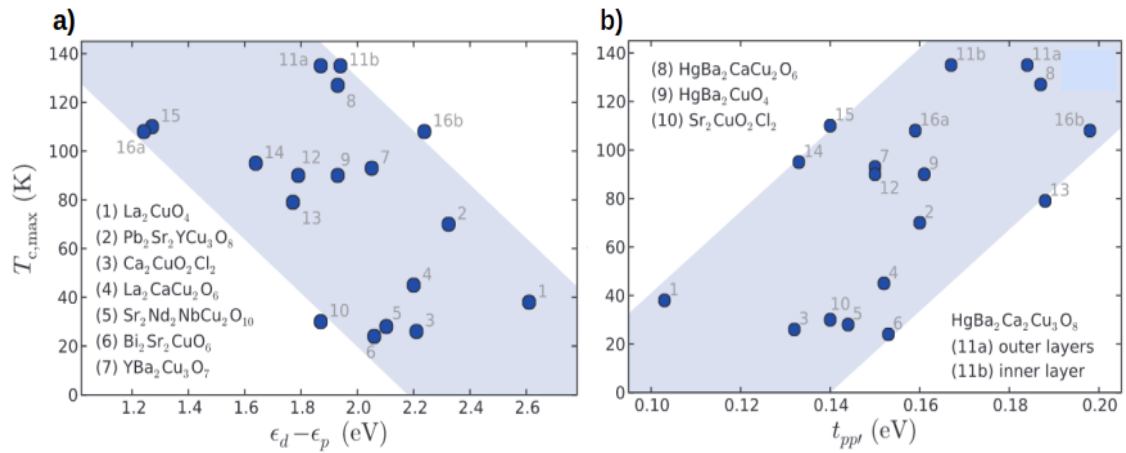


Figura 60 – Comportamento de T_c com relação **a)** ao *gap* de carga $\Delta_{pd} = \epsilon_d - \epsilon_p$ e **b)** ao *hopping* de primeiros vizinhos $t_{pp'}$. Fonte: [50]

Experimentalmente se observa uma redução de T_c nas interfaces YBCO/LSMO e YBCO/LCMO para as estruturas já construídas, podendo até ocorrer uma transição supercondutor-isolante para o sistema com o LCMO (e uma transição metal-isolante para a fase normal). Se fôssemos utilizar a interpretação partindo do comportamento apenas de $d_{\text{Cu}-\text{O}}^{\hat{z}}$, nossos resultados indicam um aumento de T_c , pois $d_{\text{Cu}-\text{O}}^{\hat{z}}$ aumenta em todas as estruturas (como indicado nas tabelas 6, 7, 8 e 9 na subseção 4.2.2). Como isso não ocorre, a análise que apenas esse parâmetro realmente não é suficiente para a descrição de T_c . Uma tentativa é buscar uma conexão entre o *gap* de carga Δ_{pd} e o *hopping* entre segundos vizinhos nos oxigênios $t_{pp'}$, com os parâmetros estruturais $d_{\text{Cu}-\text{O}}^{\hat{z}}$ e $d_{\text{Cu}-\text{Cu}}$. Aumentar $d_{\text{Cu}-\text{O}}^{\hat{z}}$ nos cupratos com uma camada ^[103] fortalece os acoplamentos de longo alcance (*e. g.*

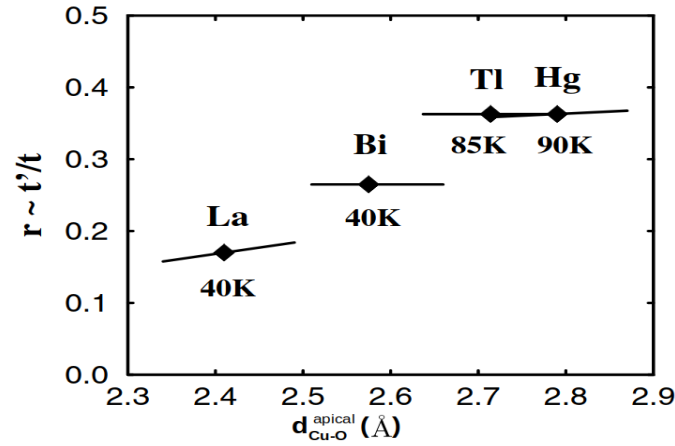


Figura 61 – Comportamento de T_c com relação aos parâmetros $r \sim t_{pp'}/t_{pp}$ e $d_{Cu-O}^{apical} = d_{Cu-O}^z$. Fonte: [103].

$t_{pp'}$), favorecendo o acoplamento dos pares de Cooper, além de diminuir a repulsão coulombiana entre um elétron no orbital p do oxigênio apical e um elétron d do cobre do plano, reduzindo Δ_{pd} .

Assumindo que a relação entre d_{Cu-O}^z e T_c se mantém para cupratos com duas camadas, a redução da distância entre planos distintos d_{Cu-Cu} pode ter o efeito contrário em Δ_{pd} e $t_{pp'}$, por ser mais significativa em valores relativos ao *bulk*, reduzindo assim o valor de T_c (o que é observado experimentalmente [76], [14], [77], [13]). Como d_{Cu-Cu} diminui em $\approx 0.3\text{\AA}$ em geral e d_{Cu-O}^z aumenta em $\approx 0.1\text{\AA}$, a mudança na distância entre os planos pode ser o termo mais relevante para a análise do comportamento de T_c em supercondutores com dois planos.

Por fim, a existência de um ordenamento ferromagnético nos cobres, ocasionada pela presença do LSMO, compete com a formação dos pares de Cooper singleto na fase supercondutora. Nossos cálculos DFT+U para a fase normal, possuem uma magnetização muito maior do cobre, em comparação aos cálculos DFT, o que indica que aumentar a presença da repulsão coulombiana no material, acarretando em um aumento dos momentos magnéticos no cobre, pode reduzir T_c , pois a força do acoplamento FM seria maior.

5 Conclusão

Nessa dissertação buscamos, a partir de cálculos DFT e DFT+U, estudar a interface YBCO/LSMO controlando a espessura de ambos os constituintes e as distorções dos octaedros MnO_6 . Dadas as diferentes terminações possíveis (cadeia e plano) para a heteroestrutura tentamos entender a formação dos momentos magnéticos nos átomos de Cu próximos à interface, a transferência de carga entre o Mn e o Cu nas primeiras camadas do YBCO e LSMO a partir da interface e as alterações nas estruturas eletrônica e cristalina do cuprato e da manganita causadas pela existência da interface.

Os parâmetros estruturais do YBCO como, por exemplo, a distância entre os diferentes planos, são alterados pela presença do *strain* gerado pelo STO e pela presença da interface com o LSMO. Caso apenas o efeito do *strain* seja considerado a distância entre os planos CuO_2 aumenta, porém o contrário ocorre ao considerarmos a presença do LSMO, que faz com que $d_{\text{Cu}(p)-\text{Cu}(p)}$ diminua. A presença de um *pocket* em S na superfície de Fermi do YBCO *ortho-I* é observada experimentalmente para o *bulk* ^[102], enquanto em filmes finos do material ela não está presente. Observamos em nossos cálculos DFT que a presença de um *strain* epitaxial faz com que o *pocket* se desloque para longe do nível de Fermi (E_f), indicando que a estrutura eletrônica do YBCO é sensível à mudança na estrutura cristalina do sistema. Os cálculos DFT+U preveem uma formação de momentos magnéticos nas fases ortorrômbricas estudadas, o que não é visto experimentalmente, indicando que a presença do U , em uma teoria de campo médio estático, não descreve corretamente o sistema, tentando forçar uma estrutura eletrônica mais próxima da fase tetragonal (isolante correlacionado).

A presença da interface indiscutivelmente afeta os estados tanto do YBCO quanto do LSMO, com a formação de momentos magnéticos nos cobres próximos à interface estando sempre presente, assim como a redução da distância em $\hat{z}$ entre planos vizinhos. As interfaces com as cadeias tendem a um acoplamento FM na interface para maiores espessuras, devido a uma mudança na polarização orbital

do Mn interfacial, com momentos magnéticos da ordem de $0.2\mu_B$. Se as distorções nos octaedros não forem incluídas, um acoplamento AFM entre as cadeias CuO e os planos MnO₂ surge para espessuras menores. Para as interfaces com os planos o acoplamento é sempre AFM na interface, porém a origem desse acoplamento muda ao se utilizar Sr mais homogêneos e permitir que os octaedros MnO₆ sofram distorções, indo da ocupação $\text{Cu}3d^8 + \text{Mn}3d^4(z^2 - r^2)$ na ligação Cu-O-Mn nas estruturas 1 x 1 no plano, para a ocupação $\text{Cu}3d^9 + \text{Mn}3d^3$ nas estruturas $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ no plano. O acoplamento dentro do plano CuO₂ interfacial é sensível à espessura do LSMO e às distorções dos octaedros MnO₆, já que o *superexchange* (que favorece o ordenamento AFM dentro no plano) compete com o termo de acoplamento FM proveniente do LSMO.

Nas interfaces mais realistas Y1/L6[LMO] terminada em cadeia e Y2/L6[LMO] terminada em plano o momento induzido nos cobres mais próximos à interface é de $\approx 0.1\mu_B$ e $\approx 0.05\mu_B$ respectivamente, o que concorda com os valores experimentais obtidos para medidas de dicroísmo circular magnético de raios-X ^[12] (XMCD), que indicam que a magnetização é da ordem de $0.06\mu_B$ por cobre na terminação com as cadeias. Além disso, também é reportado no mesmo trabalho que a magnetização induzida decai na estrutura, se anulando cerca de 20Å acima da interface, o que não pôde ser observado em nosso trabalho, dado que as heteroestruturas construídas são menores que esse limite. Mesmo sem conseguir construir estruturas maiores nossos resultados concordam qualitativamente com o observado, já que indicam uma supressão do momento magnético induzido nos cobres ao se afastar da interface. A *dead layer* encontrada para a interface com os planos concorda com o já reportado na literatura ^[13], porém a alteração do acoplamento entre os planos MnO₂ próximos à interface não altera o acoplamento FM dentro do plano CuO₂.

O modelo mais realista construído dadas as metodologias utilizadas está associado ao cálculo DFT+U para a interface Y2/L6[LMO] terminada com os planos, utilizando-se $U = J = 0$ para os cobres, indicando que a presença da repulsão coulombiana no Mn continua necessária para a descrição do LSMO na interface, mas não para o YBCO, da mesma forma que nos materiais em sua forma *bulk*. Nessa interface podemos observar a supressão da transferência de carga nos cobres e oxigênios do YBCO ao se afastar da interface, além de descrever o aumento na

ocupação dos cobres mais próximos à interface devido à presença do LSMO, o que já havia sido reportado em experimentos de absorção de raios-X (XAS) [14]. Esse comportamento indica que as camadas mais internas do material estão retomando as características do YBCO *bulk*, como o esperado.

Mudanças nas distâncias d_{Cu-Cu} entre os planos distintos e $d_{Cu-O}^{\hat{z}}$, que é a distância entre o cobre dos planos CuO_2 e o oxigênio apical pertencente aos octaedros CuO_6 , podem resultar em alterações dos valores de T_c . Nossos resultados indicam que, se o comportamento de $d_{Cu-O}^{\hat{z}}$ com relação ao *gap* de carga Δ_{pd} e o *hopping* entre segundos vizinhos nos oxigênios $t_{pp'}$ se mantiver, ocorrerá um aumento de T_c . Então é necessário um comportamento contrário para d_{Cu-Cu} , que deve ser mais relevante, para explicar a redução de T_c observada experimentalmente em termos das mudanças estruturais observadas.

A existência de momentos magnéticos nos cobres, ocasionada pela presença da interface com o ferromagneto, compete com a formação dos pares de Cooper singleto na fase supercondutora. Além disso, nossos cálculos para a fase normal da interface mais realista com terminação em plano (Y2/L6[LMO]) preveem uma supressão da densidade de estados no nível de Fermi projetada nos cobres mais próximos à interface. Esse comportamento na fase normal reduz o número de elétrons disponíveis para a formação da fase supercondutora, o que pode levar a uma redução de T_c ou a uma supressão total da fase supercondutora no YBCO, podendo explicar o que ocorre em [76]. Para a interface mais realista com terminação em cadeia (Y1/L6[LMO]) o cobre do plano tem sua densidade de estados projetada levemente aumentada.

A partir de nossos resultados queremos propor um modelo para as interfaces que descreva o magnetismo e possa capturar uma possível transição metal-isolante na interface YBCO/LSMO, como a observada experimentalmente na interface YBCO/LCMO [76]. Além disso, é interessante tentar analisar efeitos da supercondutividade na interface por meio da inclusão de interações coulombianas não locais entre os cobres, o que é um grande desafio computacional.

Referências

- [1] Kittel, Charles: *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8ª edição, 2004. Citado na página 13.
- [2] Anderson, P. W.: *Localized Magnetic States in Metals*. Phys. Rev., 124:41–53, 1961. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.124.41>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 27 e 62.
- [3] Cui, Zhi Hao, Chong Sun, Ushnish Ray, Bo Xiao Zheng, Qiming Sun e Garnet Kin Lic Chan: *Ground-state phase diagram of the three-band Hubbard model from density matrix embedding theory*. Phys. Rev. Research, 2:043259, 2020. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.043259>. Citado 5 vezes nas páginas 13, 27, 28, 29 e 30.
- [4] Anisimov, Vladimir I., Jan Zaanen e Ole K. Andersen: *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*. Phys. Rev. B, 44:943–954, 1991. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.943>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 62 e 64.
- [5] Elfimov, I. S., G. A. Sawatzky e A. Damascelli: *Theory of Fermi-surface pockets and correlation effects in underdoped YBa₂Cu₃O_{6.5}*. Phys. Rev. B, 77:060504, 2008. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.060504>. Citado 7 vezes nas páginas 13, 33, 34, 62, 74, 75 e 78.
- [6] Amoresi, Rafael A.C., Leonélio Cichetto, Amanda F. Gouveia, Yormary N. Colmenares, Marcio D. Teodoro, Gilmar E. Marques, Elson Longo, Alexandre Z. Simões, Juan Andrés, Adenilson J. Chiquito e Maria A. Zaghe: *Metallic behavior in STO/LAO heterostructures with non-uniformly atomic interfaces*. Materials Today Communications, 24:101339, 2020, ISSN 2352-4928. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492820323503>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 40 e 41.

- [7] Bi, F., M. Huang e S. Ryu *et al*: *Room-temperature electronically-controlled ferromagnetism at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface*. Nature Communications, 5:5019, 2014. <https://www.nature.com/articles/ncomms6019>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 40 e 41.
- [8] Wu, M. K., J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang e C. W. Chu: *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Phys. Rev. Lett., 58:908–910, 1987. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.908>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 19.
- [9] Lopez, Giorgia M., Alessio Filippetti, Mauro Mantega e Vincenzo Fiorentini: *First-principles calculation of electronic and structural properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$* . Phys. Rev. B, 82:195122, 2010. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.195122>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 32.
- [10] Zheng, B. e N. Binggeli: *Effects of chemical order and atomic relaxation on the electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$* . Journal of Physics: Condensed Matter, 21(11):115602, 2009. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/11/115602>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 38, 39 e 71.
- [11] Ravindran, P., A. Kjekshus, H. Fjellvåg, A. Delin e O. Eriksson: *Ground-state and excited-state properties of LaMnO_3 from full-potential calculations*. Phys. Rev. B, 65:064445, 2002. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.064445>. Citado 7 vezes nas páginas 15, 37, 38, 62, 67, 68 e 69.
- [12] Chakhalian, J., J. Freeland e G. Srajer *et al*: *Magnetism at the interface between ferromagnetic and superconducting oxides*. Nature Physics, 2:244–248, 2006. <https://www.nature.com/articles/nphys272>. Citado 7 vezes nas páginas 15, 41, 43, 101, 102, 104 e 120.
- [13] Luo, Weidong, Stephen J. Pennycook e Sokrates T. Pantelides: *Magnetic “Dead” Layer at a Complex Oxide Interface*. Phys. Rev. Lett., 101:247204, 2008. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.247204>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 44, 118 e 120.

- [14] Chakhalian, J., J. W. Freeland, H. Habermeier, G. Cristiani, G. Khaliullin, M. van Veenendaal e B. Keimer: *Orbital Reconstruction and Covalent Bonding at an Oxide Interface*. Science, 318(5853):1114–1117, 2007. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1149338>. Citado 8 vezes nas páginas 15, 41, 42, 45, 46, 97, 118 e 121.
- [15] Bhatt, Harsh, Yogesh Kumar, Champa Lal Prajapat, Christy J. Kinane, Andrew Caruana, Sean Langridge, Saibal Basu e Surendra Singh: *Correlation of Magnetic and Superconducting Properties with the Strength of the Magnetic Proximity Effect in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Heterostructures*. ACS Applied Materials & Interfaces, 14(6), 2022. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c22676>. Citado na página 15.
- [16] Liechtenstein, A. I., V. I. Anisimov e J. Zaanen: *Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators*. Phys. Rev. B, 52:R5467–R5470, 1995. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.R5467>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 65, 66 e 67.
- [17] Onnes, H. K.: *Further Experiments with Liquid Helium. D. On the Change of the Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury*, páginas 264–266. Springer Netherlands, Dordrecht, 1991, ISBN 978-94-009-2079-8. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2079-8_16. Citado na página 16.
- [18] Onnes, H.: *Further experiments with liquid helium*. Proc. K. Ned. Akad. Wet., 16(113), 1913. Citado na página 16.
- [19] Meissner, W. e H. Franz: *Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. IX. Supraleitfähigkeit von Carbiden und Nitriden*. Z. Physik, 65(30), 1930. Citado na página 16.
- [20] Allen, J.F.: LXXXV. *The supraconductivity of alloy systems*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 16(108):1005–1044, 1933. <https://doi.org/10.1080/14786443309462350>. Citado na página 16.

- [21] Ray, Pia Jensen: *Master's thesis: Structural investigation of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ - Following staging as a function of temperature*, 2016. https://figshare.com/articles/thesis/Structural_investigation_of_La_2_x_Sr_x_CuO_4_y_Following_staging_as_a_function_of_temperature/2075680/2. Citado na página 17.
- [22] Matthias, B. T.: *Transition Temperatures of Superconductors*. Phys. Rev., 92:874–876, 1953. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.92.874>. Citado na página 17.
- [23] Hardy, G. e J. Hulm: *The Superconductivity of Some Transition Metal Compounds*. Phys. Rev., 93:1004–1016, 1954. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.93.1004>. Citado na página 17.
- [24] Matthias, B. T.: *Chapter V Superconductivity in the Periodic System*. Em Gorter, C.J. (editor): *Progress in Low Temperature Physics*, volume 2, páginas 138–150. Elsevier, 1957. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079641708601043>. Citado na página 18.
- [25] Bardeen, J., L. N. Cooper e J. R. Schrieffer: *Theory of Superconductivity*. Phys. Rev., 108:1175–1204, 1957. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>. Citado na página 18.
- [26] Eliashberg, G. M.: *Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor*. Sov. Phys. - JETP (Engl. Transl.); (United States), 11(3), 1960. <https://www.osti.gov/biblio/7354388>. Citado na página 18.
- [27] Annett, J. F.: *Superconductivity, Superfluids and Condensates*. Oxford University Press, New York, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 18, 138 e 140.
- [28] Bednorz, J. G. e K. A. Müller: *Perovskite-Type Oxides – The New Approach to High- T_c Superconductivity*. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1987/bednorz/lecture/>, 1987. Accessed 2022-01-19. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- [29] Bednorz, J. G. e K. A. Müller: *Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter,

- 64(2):189–194, 1986. <https://link.springer.com/article/10.1007%2F01303701#article-info>. Citado na página 19.
- [30] Pickett, Warren E.: *Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors*. Rev. Mod. Phys., 61:433–512, 1989. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.61.433>. Citado 3 vezes nas páginas 19, 27 e 141.
- [31] Jahn, H. A., E. Teller e F. G. Donnan: *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I-Orbital degeneracy*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 161(905):220–235, 1937. <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1937.0142>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 142.
- [32] Maeda, H., Y. Tanaka, M. Fukutomi e T. Asano: *A New High-Tc Oxide Superconductor without a Rare Earth Element*. Japanese Journal of Applied Physics, 27(Part 2, No. 2):L209–L210, 1988. <https://doi.org/10.1143/jjap.27.1209>. Citado na página 19.
- [33] Chu, C. W., J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang e Y. Y. Xue: *Superconductivity up to 114 K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system without rare-earth elements*. Phys. Rev. Lett., 60:941–943, 1988. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.60.941>. Citado na página 19.
- [34] Sheng, Z. e A. Hermann: *Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system*. Nature, 332:138–139, 1988. <https://doi.org/10.1038/332138a0>. Citado na página 20.
- [35] Schilling, A., M. Cantoni, J. Guo e H. R. Ott: *Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system*. Nature, 363:56–58, 1993. <https://doi.org/10.1038/363056a0>. Citado na página 20.
- [36] Kamihara, Yoichi, Hidenori Hiramatsu, Masahiro Hirano, Ryuto Kawamura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya e Hideo Hosono: *Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP*. Journal of the American Chemical Society, 128(31):10012–10013, 2006. <https://doi.org/10.1021/ja063355c>, PMID: 16881620. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.

- [37] Georges, Antoine, Luca de' Medici e Jernej Mravlje: *Strong Correlations from Hund's Coupling*. Annual Review of Condensed Matter Physics, 4(1):137–178, 2013. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125045>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 64.
- [38] Steglich, F., J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz e H. Schäfer: *Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂*. Phys. Rev. Lett., 43:1892–1896, 1979. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1892>. Citado na página 21.
- [39] Stewart, G. R.: *UBe₁₃ and U_{1-x}Th_xBe₁₃: Unconventional Superconductors*. Journal of Low Temperature Physics, 195:1–25, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10909-018-02140-z>. Citado na página 21.
- [40] N. J. Curro, *et. al.*: *Unconventional superconductivity in PuCoGa₅*. Nature, 434:622–625, 2005. <https://doi.org/10.1038/nature03428>. Citado na página 21.
- [41] Tang, Z. K., Lingyun Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan e Ping Sheng: *Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, 292(5526):2462–2465, 2001. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1060470>. Citado na página 21.
- [42] Ekimov, E., V. Sidorov e E. Bauer *et al.*: *Superconductivity in diamond*. Nature, 428:542–545, 2004. <https://www.nature.com/articles/nature02449>. Citado na página 21.
- [43] Hebard, A., M. Rosseinsky e R. Radon *et al.*: *Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀*. Nature, 350:pages 600–601, 1991. <https://www.nature.com/articles/350600a0>. Citado na página 21.
- [44] Y. Song, *et al.*: *High-energy magnetic excitations from heavy quasiparticles in CeCu₂Si₂*. npj Quantum Materials, 6(1), 2021. <https://doi.org/10.1038/s41535-021-00358-x>. Citado na página 22.

- [45] Sassa, Y., M. Radović, M. Månsson, E. Razzoli, X. Y. Cui, S. Pailhès, S. Guerrero, M. Shi, P. R. Willmott, F. Miletto Granozio, J. Mesot, M. R. Norman e L. Patthey: *Ortho-II band folding in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films revealed by angle-resolved photoemission*. Phys. Rev. B, 83:140511, 2011. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.140511>. Citado 3 vezes nas páginas 22, 31 e 91.
- [46] E. Snider, *et al.*: *Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride*. Nature, 586:373–377, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2801-z>. Citado na página 22.
- [47] Y. Cao, *et al.*: *Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices*. Nature, 556:43–50, 2018. <https://doi.org/10.1038/nature26160>. Citado na página 22.
- [48] Aoki, D., A. Nakamura, F. Honda, D. Li, Y. Homma, Y. Shimizu, Y. Sato, G. Knebel, J. Brison, A. Pourret, D. Braithwaite, G. Lapertot, Q. Niu, M. Vališka, H. Harima e J. Flouquet: *Unconventional Superconductivity in Heavy Fermion UTe_2* . Journal of the Physical Society of Japan, 88(4):043702, 2019. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.043702>. Citado na página 22.
- [49] Hashimoto, M., I. Vishik e R.H. He *et al.*: *Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors*. Nature Phys, 10:483–495, 2014. <https://www.nature.com/articles/nphys3009>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 26.
- [50] Weber, C., C. Yee, K. Haule e G. Kotliar: *Scaling of the transition temperature of hole-doped cuprate superconductors with the charge-transfer energy*. EPL (Europhysics Letters), 100(3):37001, 2012. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/100/37001>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 116 e 117.
- [51] Božović, I., A. T. Bollinger, J. Wu e X. He: *Can high- T_c superconductivity in cuprates be explained by the conventional BCS theory?* Low Temperature Physics, 44(6):519–527, 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5037554>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 138 e 141.

- [52] Jang, H., W. S. Lee, H. Nojiri, S. Matsuzawa, H. Yasumura, L. Nie, A. V. Maharaj, S. Gerber, Y. J. Liu, A. Mehta, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, C. A. Burns, Z. Islam, S. Song, J. Hastings, T. P. Devereaux, Z. X. Shen, S. A. Kivelson, C. C. Kao, D. Zhu e J. S. Lee: *Ideal charge-density-wave order in the high-field state of superconducting YBCO*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 113(51):14645–14650, 2016, ISSN 0027-8424. <https://www.pnas.org/content/113/51/14645>. Citado na página 24.
- [53] Jang, Han Byul *et al*: *Film-thickness-driven superconductor to insulator transition in cuprate superconductors*. Scientific Reports, 10(1), 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60037-y>. Citado na página 24.
- [54] Miyazaki, M., R. Kadono, M. Hiraishi, A. Koda, K. M. Kojima, Y. Fukunaga, Y. Tanabe, T. Adachi e Y. Koike: *Metal-insulator transition and pseudo-gap in $\text{Bi}_{1.76}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.89}\text{CuO}_{6+\delta}$ high- T_c cuprates*. Phys. Rev. B, 94:115123, 2016. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.115123>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- [55] Motzkau, Holger: *High-frequency phenomena in small $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ intrinsic Josephson junctions*. Tese de Doutorado, Stockholms Universitet, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 76.
- [56] Landau, L.D., E.M. Lifšic, E.M. Lifshitz, L. P, L.P. Pitaevskii, J.B. Sykes e M.J. Kearsley: *Statistical Physics: Theory of the Condensed State*. Course of theoretical physics. Elsevier Science, 1980, ISBN 9780750626361. <https://books.google.com.br/books?id=NaB7oAkon9MC>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 138 e 141.
- [57] Zaanen, J., G. A. Sawatzky e J. W. Allen: *Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds*. Phys. Rev. Lett., 55:418–421, 1985. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.418>. Citado na página 25.
- [58] Weber, C., C. Yee, K. Haule e G. Kotliar: *Scaling of the transition temperature of hole-doped cuprate superconductors with the charge-transfer energy*.

- EPL (Europhysics Letters), 100(3):37001, 2012. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/100/37001>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 30.
- [59] Nilsson, F., K. Karlsson e F. Aryasetiawan: *Dynamically screened Coulomb interaction in the parent compounds of hole-doped cuprates: Trends and exceptions*. Phys. Rev. B, 99:075135, 2019. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.075135>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 67.
- [60] Elfmov, I. S., G. A. Sawatzky e A. Damascelli: *Theory of Fermi-surface pockets and correlation effects in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$* . Phys. Rev. B, 77:060504, 2008. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.060504>. Citado na página 26.
- [61] Buttner, R. H. e E. N. Maslen: *Electron difference density and structural parameters in CaTiO_3* . Acta Crystallographica Section B, 48(5):644–649, 1992. <https://doi.org/10.1107/S0108768192004592>. Citado na página 27.
- [62] *Jahn-Teller Distortions*. <https://chem.libretexts.org/@go/page/519>, 2020. Accessed 2021-11-16. Citado na página 28.
- [63] Barišić, N., M. K. Chan, Y. Li, G. Yu, X. Zhao, M. Dressel, A. Smontara e M. Greven: *Universal sheet resistance and revised phase diagram of the cuprate high-temperature superconductors*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(30):12235–12240, 2013. <https://www.pnas.org/content/110/30/12235>. Citado na página 29.
- [64] Choi, S., A. Kutepov e K. Haule *et al*: *First-principles treatment of Mott insulators: linearized QSGW+DMFT approach*. npj Quant Mater, 1, 2016. <https://doi.org/10.1038/npjquantmats.2016.1>. Citado na página 30.
- [65] Chiesa, A., E. Macaluso, P. Santini, S. Carretta e E. Pavarini: *First-principles many-body models for electron transport through molecular nanomagnets*. Phys. Rev. B, 99:235145, Jun 2019. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.235145>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 102.

- [66] Grybos, J., D. Hohlwein, Th. Zeiske, R. Sonntag, F. Kubanek, K. Eichhorn e Th. Wolf: *Atomic displacements in the ortho-II phase of $YBa_2Cu_3O_{6.50}$ by synchrotron X-ray diffraction*. Physica C: Superconductivity, 220(1):138–142, 1994, ISSN 0921-4534. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145349490894X>. Citado na página 31.
- [67] Torardi, C. C., E. M. McCarron, M. A. Subramanian, H. S. Horowitz, J. B. Michel, Arthur W. Sleight e D. E. Cox: *Structure-Property Relationships for $RB_2Cu_3O_x$ Phases*, capítulo 15, páginas 152–163. ACS, 1987. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1987-0351.ch015>. Citado na página 31.
- [68] Chuang, Y. D., A. D. Gromko, A. V. Fedorov, Y. Aiura, K. Oka, Yoichi Ando, M. Lindroos, R. S. Markiewicz, A. Bansil e D. S. Dessau: *Bilayer splitting and coherence effects in optimal and underdoped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$* . Phys. Rev. B, 69:094515, 2004. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.094515>. Citado na página 32.
- [69] Yu, T., Matt, C.E. e F. Bisti *et al*: *The relevance of ARPES to high- T_c superconductivity in cuprates*. npj Quantum Mater, 5, 2020. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.094515>. Citado na página 32.
- [70] Hossain, M., J. Mottershead e D. Fournier *et al*: *In situ doping control of the surface of high-temperature superconductors*. Nature Phys, 4, 2008. <https://doi.org/10.1038/nphys998>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 86.
- [71] Wang, Gaomin: *The Role of Defects in the Metal-Nonmetal Transition in Metallic Oxide Films*. Tese de Doutorado, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 34, 38 e 69.
- [72] Hemberger, J., A. Krimmel, T. Kurz, H. A. Krug von Nidda, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov e A. Loidl: *Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.4 < x < 0.85$)*. Phys. Rev. B, 66:094410, 2002. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.094410>. Citado na página 36.

- [73] Coey, J. M. D., M. Viret e S. von Molnár: *Mixed-valence manganites*. Advances in Physics, 48(2):167–293, 1999. <https://doi.org/10.1080/000187399243455>. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 97.
- [74] Rodríguez-Carvajal, J., M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard e A. Revcolevschi: *Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO₃*. Phys. Rev. B, 57:R3189–R3192, 1998. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.R3189>. Citado na página 37.
- [75] Nagaev, E.L.: *Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors*. Physics Reports, 346(6):387–531, 2001, ISSN 0370-1573. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157300001113>. Citado na página 38.
- [76] Gray, B., S. Middey e G. Conti *et al*: *Superconductor to Mott insulator transition in YBa₂Cu₃O₇/LaCaMnO₃ heterostructures*. Sci Rep, 6, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep33184>. Citado 5 vezes nas páginas 40, 42, 111, 118 e 121.
- [77] Han, Furong, Xiaobing Chen, Jianlin Wang, Xudan Huang, Jine Zhang, Jinghua Song, Banggui Liu, Yuansha Chen, Xuedong Bai, Fengxia Hu, Baogen Shen e Jirong Sun: *Perpendicular magnetic anisotropy induced by La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/YBaCo₂O_{5+δ} interlayer coupling*. Journal of Physics D: Applied Physics, 54(18):185302, 2021. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abdeff>. Citado 3 vezes nas páginas 40, 44 e 118.
- [78] Sassa, Y., M. Radović, M. Månsson, E. Razzoli, X. Y. Cui, S. Pailhès, S. Guerrero, M. Shi, P. R. Willmott, F. Miletto Granozio, J. Mesot, M. R. Norman e L. Patthey: *Ortho-II band folding in YBa₂Cu₃O_{7-δ} films revealed by angle-resolved photoemission*. Phys. Rev. B, 83:140511, 2011. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.140511>. Citado 3 vezes nas páginas 40, 41 e 141.
- [79] Zakharova, A., M. Caputo, E. B. Guedes, M. Radovic, F. Nolting e C. Piamonteze: *Interplay between magnetism and interface-induced effects in ultrathin manganites*. Phys. Rev. Materials, 5:124404, 2021. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.5.124404>.

- aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.5.124404. Citado na página 41.
- [80] Huang, S., L. Wray e HT. Jeng *et al*: *Selective interlayer ferromagnetic coupling between the Cu spins in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ grown on top of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$* . Scientific Reports, 5:16690, 2015. <https://www.nature.com/articles/srep16690>. Citado 3 vezes nas páginas 43, 98 e 102.
- [81] Longo, Valéria Moraes, Maria das Graça Sampaio Costa, Alexandre Zirpole Simões, Ieda Lúcia Viana Rosa, Carlos Oliveira Paiva Santos, Juan Andrés, Elson Longo e José Arana Varela: *On the photoluminescence behavior of samarium-doped strontium titanate nanostructures under UV light. A structural and electronic understanding*. Phys. Chem. Chem. Phys., 12:7566–7579, 2010. <http://dx.doi.org/10.1039/B923281H>. Citado na página 43.
- [82] Kohn, W. e L. J. Sham: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., 140:A1133–A1138, Nov 1965. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- [83] Hohenberg, P. e W. Kohn: *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., 136:B864–B871, Nov 1964. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- [84] Feynman, R. P.: *Forces in Molecules*. Phys. Rev., 56:340–343, 1939. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>. Citado na página 52.
- [85] Parr, G. e W. Yang: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1995, ISBN 9780195092769. <https://oxford.universitypressscholarship.com/10.1093/oso/9780195092769.001.0001/isbn-9780195092769>. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 56.
- [86] Ceperley, D. M. e B. J. Alder: *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys. Rev. Lett., 45:566–569, 1980. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>. Citado na página 55.

- [87] Kohanoff, Jorge: *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006. Citado na página 55.
- [88] Perdew, John P., Kieron Burke e Matthias Ernzerhof: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 77:3865–3868, 1996. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. Citado na página 56.
- [89] Perdew, John P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh e Carlos Fiolhais: *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Phys. Rev. B, 46:6671–6687, 1992. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>. Citado na página 56.
- [90] Payne, M. C., M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos: *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. Rev. Mod. Phys., 64:1045–1097, 1992. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.64.1045>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.
- [91] Marin, R. M.: *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Citado na página 59.
- [92] Hamann, D. R., M. Schlüter e C. Chiang: *Norm-Conserving Pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., 43:1494–1497, 1979. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1494>. Citado na página 60.
- [93] Vanderbilt, David: *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Phys. Rev. B, 41:7892–7895, 1990. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>. Citado na página 60.
- [94] Kresse, G. e D. Joubert: *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B, 59:1758–1775, Jan 1999. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 62.

- [95] Norman, M. R. e A. J. Freeman: *Model supercell local-density calculations of the 3d excitation spectra in NiO*. Phys. Rev. B, 33:8896–8898, 1986. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8896>. Citado na página 63.
- [96] Gunnarsson, O., J. W. Allen, O. Jepsen, T. Fujiwara, O. K. Andersen, C. G. Olsen, M. B. Maple, J. S. Kang, L. Z. Liu, J. H. Park, R. O. Anderson, W. P. Ellis, R. Liu, J. T. Markert, Y. Dalichaouch, Z. X. Shen, P. A. P. Lindberg, B. O. Wells, D. S. Dessau, A. Borg, I. Lindau e W. E. Spicer: *Polarized resonance photoemission for Nd₂CuO₄*. Phys. Rev. B, 41:4811–4814, 1990. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.4811>. Citado na página 63.
- [97] Dederichs, P. H., S. Blügel, R. Zeller e H. Akai: *Ground States of Constrained Systems: Application to Cerium Impurities*. Phys. Rev. Lett., 53:2512–2515, 1984. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.53.2512>. Citado na página 63.
- [98] Dudarev, S. L., G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys e A. P. Sutton: *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study*. Phys. Rev. B, 57:1505–1509, 1998. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.1505>. Citado na página 65.
- [99] Sands, D.E.: *Introduction to Crystallography*. Dover Books on Chemistry Series. Dover Publications, 1993, ISBN 9780486678399. https://books.google.com.br/books?id=h_A5u5sczJoC. Citado na página 68.
- [100] Dagotto, Elbio, Takashi Hotta e Adriana Moreo: *Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation*. Physics Reports, 344(1):1–153, 2001, ISSN 0370-1573. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157300001216>. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 104.
- [101] Khomskii, Daniel I.: *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids: Order and Elementary Excitations*, capítulo 12. Cambridge University Press, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 80 e 97.

- [102] Imada, Masatoshi, Atsushi Fujimori e Yoshinori Tokura: *Metal-insulator transitions*. Rev. Mod. Phys., 70:1039–1263, 1998. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.70.1039>. Citado 2 vezes nas páginas 86 e 119.
- [103] Pavarini, E., I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen e O. K. Andersen: *Band-Structure Trend in Hole-Doped Cuprates and Correlation with T_{cmax}* . Phys. Rev. Lett., 87:047003, 2001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.047003>. Citado 3 vezes nas páginas 116, 117 e 118.
- [104] Sera, Yasuaki, Takahiro Ueda, Hiroto Adachi e Masanori Ichioka: *Relation of Superconducting Pairing Symmetry and Non-Magnetic Impurity Effects in Vortex States*. Symmetry, 12(175), 2020, ISSN 2073-8994. <https://www.mdpi.com/2073-8994/12/1/175>. Citado na página 139.
- [105] Doiron-Leyraud, N., C. Proust e D. LeBoeuf et al: *Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high- T_c superconductor*. Nature, 447:565–568, 2007. <https://www.nature.com/articles/nature05872>. Citado 2 vezes nas páginas 140 e 141.
- [106] True, Marcus: *Fine structure in d - f and f - f transitions of Tm^{3+} and systematic investigation of 3d5-3d44s absorption of Mn^{2+} doped fluorides*. janeiro 2022. https://www.researchgate.net/publication/35417042_Fine_structure_in_d_-_f_and_f_-_f_transitions_of_Tm3_and_systematic_investigation_of_3d5-3d44s_absorption_of_Mn2_doped_fluorides. Citado na página 143.

Apêndices

APÊNDICE A – Supercondutividade não convencional

A supercondutividade nos supercondutores BCS está associada a um estado metálico formado a partir de um gás de elétrons homogêneo ^[56], resultando em uma superfície de Fermi esférica (com a forma de um orbital atômico s), como o ilustrado na figura 62, o que os dá o nome de supercondutores $s - wave$, ou supercondutores convencionais. Neles, a parte espacial da função de onda supercondutora $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ tem simetria esférica e não são consideradas fases magnéticas. Após a teoria BCS novos supercondutores foram descobertos (*e.g.* cupratos), os quais a interação elétron-fônon não era o mecanismo mais relevante para a formação dos pares de Cooper ^[51], assim novas simetrias para a superfície de Fermi foram propostas, com o *gap* agora sendo dependente de $\mathbf{k} \Rightarrow \Delta = \Delta_{\mathbf{k}}$. Além das diferenças na superfície de Fermi, o mecanismo de acoplamento do par pode ser alterado, com isso novos mecanismos podem causar uma interação efetiva atrativa no par (*e.g.* acoplamentos magnéticos e forte repulsão coulombiana local), o que não pode ser descrito segundo o formalismo BCS ^[51], que usa a interação elétron-fônon unicamente.

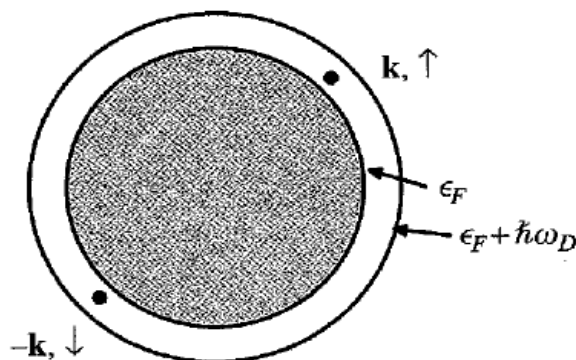


Figura 62 – Superfície de Fermi segundo a teoria BCS, apenas elétrons com spin e momento k antissimétricos e energias no intervalo $[\epsilon_F, \epsilon_F + \hbar\omega_D]$ podem se acoplar. Fonte: [27]

Em sistemas de elétrons f , como o UTe_2 , podem ocorrer fases normais ferromag-

néticas, que fazem com que os pares de Cooper sejam formados sobre um estado tripleto de spin, podendo até coexistirem as fases supercondutora e ferromagnética. Nesses materiais, o *gap* é nulo em $\mathbf{k}_x = \mathbf{k}_y = 0, \mathbf{k}_y = \pm \mathbf{k}_f$ dando origem a uma superfície de Fermi análoga a um orbital p , como ilustrado na figura 63, dando-lhes o nome de supercondutores $p - wave$.

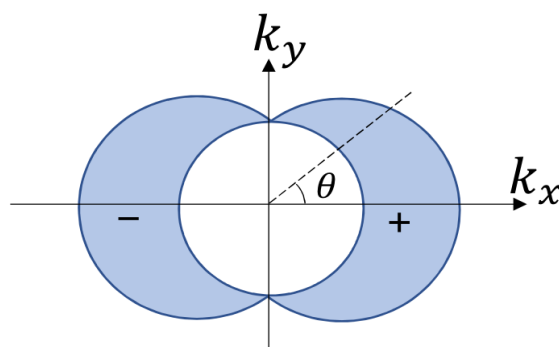


Figura 63 – Superfície de Fermi ilustrativa para os supercondutores $p - wave$.
Fonte: [104]

Outro pareamento possível entre os spins é o singlete em sistemas correlacionados. Esse pareamento surge a partir da fase metálica correlacionada, obtida ao se dopar a fase isolante de Mott (ou isolante de transferência de carga) antiferromagnética nos supercondutores $d - wave$ (*e.g.* cupratos). Os estados supercondutores gerados a partir dessa fase são influenciados pelo acoplamento magnético na fase isolante, principalmente ao dopar o sistema com buracos e o *gap* não se abre nas direções nodais (múltiplos ímpares de $\theta = 45^\circ$) da zona de Brillouin, como ilustrado nas figuras 64 e 65, dando origem a uma simetria da superfície de Fermi análoga a um orbital d .

A figura 65 mostra o comportamento do *gap* ao adentrar na fase supercondutora, em 65.(a) a direção dos estados da direção nodal da zona de Brillouin (diagonal secundária da figura) ainda cruzam o nível de Fermi (não abriam o *gap*) e observamos a formação dos arcos de Fermi. Já na figura 65.(b) vemos os estados na fase normal formando os chamados *pockets* (bolsos) na superfície de Fermi. O comportamento desses estados está associado à dinâmica eletrônica nos planos Cu-O₂ dos cupratos, sendo uma característica intrínseca da bidimensionalidade da

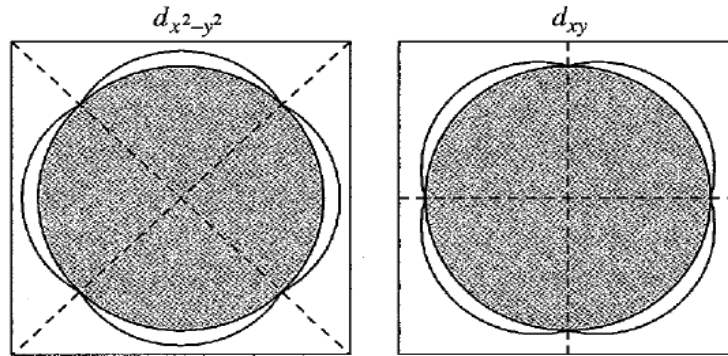


Figura 64 – Superfícies de Fermi ilustrativas para os supercondutores d – $wave$, elas podem se assemelhar às simetrias dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} . Fonte: [27]

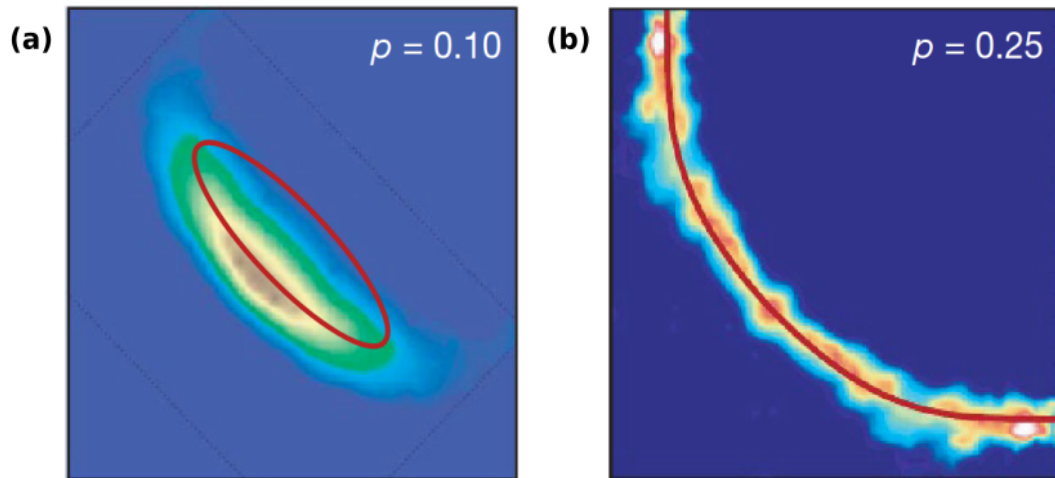


Figura 65 – Superfícies de Fermi experimentais obtidas por ARPES para os cupratos **(a)** Na-CCOC (dopagem $p = 0.1 \rightarrow$ regime supercondutor) e **(b)** Tl-2201 (dopagem $p = 0.25 \rightarrow$ regime metálico). Fonte: [105].

supercondutividade nos óxidos de cobre.

A discussão sobre BCS descrever ou não supercondutores não convencionais é extensa e dura até os dias atuais, existindo diversos artigos sugerindo contradições entre a teoria e os resultados experimentais apresentados [51], [105], [30], [78], principalmente com o avanço dos estudos de fotoemissão, como a espectroscopia de fotoemissão resolvida no ângulo (ARPES). Os cupratos são bastante exóticos, pois seu diagrama de fase não é simétrico para dopagens com elétrons e buracos e, mesmo se acreditando que no regime dopado por elétrons ter-se-ia um metal convencional (líquido de Fermi), o que resultaria em uma supercondutividade BCS em baixas temperaturas, resultados recentes [51] indicam novas perspectivas sobre a natureza dessa fase. Esses resultados mostram um comportamento mais próximo à fase equivalente no regime dopado por buracos, denominada como *strange metal* e com resistividade diferente de um líquido de Fermi¹.

¹ Segundo a teoria de Landau [56], $\rho \propto T^2$

APÊNDICE B – Distorção Jahn-Teller

A distorção Jahn-Teller, ^[31] ou efeito Jahn-Teller, foi estudada por Hermann Jahn e Edward Teller em 1937 ao conectar deformações estruturais (associadas a quebras de simetria) com quebras de degenerescência dos estados eletrônicos.

Se considerarmos um íon de cobre isolado e resolvermos sua equação de Schrödinger, o nível de energia $3d$ do material terá seus 5 orbitais degenerados ($d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2-r^2}$, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) no nível $3d^n$ de energia, pois o potencial esférico do núcleo é a única interação externa sentida pelos elétrons. Ao colocar esse íon no centro de um octaedro ideal, CuO_6 por exemplo, de oxigênios, gerando assim uma configuração com simetria octaédrica, os oxigênios em torno íon criam um campo efetivo (campo cristalino), que quebra a degenerescência dos orbitais d , levando o nível $3d^n$ nos níveis de energia T_{2g} e E_g .

A distorção Jahn-Teller ocorre quando esse potencial se torna assimétrico em alguma direção, devido ao deslocamento dos oxigênios da sua posição mais simétrica. Isso altera o campo cristalino e leva o sistema a uma simetria tetragonal. Essa mudança separa o nível E_g em A_{1g} e B_{1g} e o nível T_{2g} em E_g e B_{2g} . A figura 66 apresenta o comportamento dos estados $3d$ sob influência do campo cristalino (simetria octaédrica) e da distorção Jahn-Teller (simetria tetraédrica).

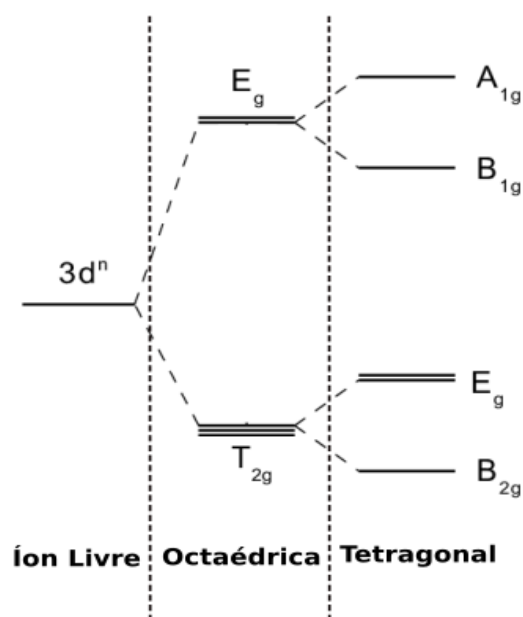


Figura 66 – Diagrama das quebras de degenerescência dos estados eletrônicos num orbital d dadas as correspondentes quebras de simetria. Fonte: ^[106].

APÊNDICE C – Prova dos teoremas de Hohenberg-Kohn e de Hellmann-Feynman

C.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1: Para qualquer sistema eletrônico interagente a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\mathbf{r})$ determina unicamente o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, de forma que

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{ext}[\rho_o(\mathbf{r})], \quad (\text{C.1})$$

ou seja, o potencial externo é funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

Demonstração. Vamos supor que existam dois potenciais externos distintos $V_1(\mathbf{r})$ e $V_2(\mathbf{r})$ determinados por uma mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, portanto teremos dois hamiltonianos da forma

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_1 &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_1, \\ \hat{\mathcal{H}}_2 &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_2, \end{aligned}$$

que possuem estados fundamentais $|\Psi_1\rangle$ e $|\Psi_2\rangle$ com energias E_1^o e E_2^o da forma

$$\begin{aligned} E_1^o &= \langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_1 \rangle, \\ E_2^o &= \langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \Psi_2 \rangle. \end{aligned}$$

Sabemos que, por $|\Psi_1\rangle$ ser estado fundamental de $\hat{\mathcal{H}}_1$ e $|\Psi_1\rangle \neq |\Psi_2\rangle$, temos

$$\begin{aligned} E_1^o &= \langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_2 \rangle, \\ E_1^o &< \langle \Psi_2 | [\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 - \hat{\mathcal{H}}_2] | \Psi_2 \rangle, \\ E_1^o &< \langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | [\hat{\mathcal{H}}_1 - \hat{\mathcal{H}}_2] | \Psi_2 \rangle, \\ E_1^o &< E_2^o + \langle \Psi_2 | [\hat{\mathcal{H}}_1 - \hat{\mathcal{H}}_2] | \Psi_2 \rangle. \end{aligned}$$

Para uma dada densidade eletrônica, o termo cinético dos elétrons e o termo de interação são os mesmos para $\hat{\mathcal{H}}_1$ e $\hat{\mathcal{H}}_2$, já que dependem apenas da configuração eletrônica. Portanto, a única diferença na forma de ambos os hamiltonianos está em seus potenciais externos. Assumindo que

$$V_i(\mathbf{r}) = \sum_j^N v_i(\mathbf{r}_j), \quad v_i(\mathbf{r}_j) = \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) v_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{e} \quad \rho = \sum_j \langle \Psi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | \Psi \rangle,$$

podemos reescrever o último termo à direita da desigualdade como

$$\langle \Psi_2 | [\hat{\mathcal{H}}_1 - \hat{\mathcal{H}}_2] | \Psi_2 \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})] d\mathbf{r},$$

assim a desigualdade se torna

$$E_1^o < E_2^o + \int \rho(\mathbf{r}) [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

Caso partíssemos de $\langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \Psi_1 \rangle$ obteríamos de maneira análoga

$$E_2^o < E_1^o + \int \rho(\mathbf{r}) [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r},$$

e somando ambas as desigualdades acima temos que

$$E_1^o + E_2^o < E_2^o + E_1^o, \tag{C.2}$$

o que é uma contradição, portanto $\rho(\mathbf{r})$ determina unicamente o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. $\square$

Teorema 2: Existe um funcional universal para a energia $E[\rho]$ que pode ser definido para qualquer potencial externo V_{ext} , sendo $E[\rho]$ mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\mathbf{r})$, ou seja, $E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_o(\mathbf{r})]$.

Demonstração. Sabemos que $\rho(\mathbf{r})$ define unicamente $V_{ext}(\mathbf{r})$ e, portanto, também define unicamente $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})$. Com isso podemos assumir seu estado fundamental $|\Psi_o\rangle$ como um funcional da densidade eletrônica. Se tomarmos uma densidade eletrônica diferente $\rho'(\mathbf{r}) \neq \rho(\mathbf{r})$, teremos um novo estado fundamental $|\Psi'_o\rangle$ de forma que

$$\begin{aligned}\langle \Psi_o | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_o \rangle &< \langle \Psi'_o | \hat{\mathcal{H}} | \Psi'_o \rangle, \\ \langle \Psi_o | [\hat{T} + \hat{V}_{ee}] | \Psi_o \rangle + \langle \Psi_o | \hat{V}_{ext} | \Psi_o \rangle &< \langle \Psi'_o | [\hat{T} + \hat{V}_{ee}] | \Psi'_o \rangle + \langle \Psi'_o | \hat{V}_{ext} | \Psi'_o \rangle, \\ E[\rho(\mathbf{r})] &< E[\rho'(\mathbf{r})],\end{aligned}$$

portanto qualquer densidade eletrônica que não seja a do estado fundamental deve resultar numa energia maior. $\square$

C.2 Teorema de Hellmann-Feynman

Teorema: Caso tenhamos um hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_\lambda$ dependente de um parâmetro λ , com autovalores E_λ e autovetores $|\psi_\lambda\rangle$ de forma que

$$\hat{\mathcal{H}}_\lambda |\psi_\lambda\rangle = E_\lambda |\psi_\lambda\rangle \quad \text{e} \quad \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = 1, \quad (\text{C.3})$$

a derivada da energia E_λ com relação ao parâmetro λ é da forma

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{\mathcal{H}}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle. \quad (\text{C.4})$$

Demonstração. A prova é direta e consiste em aplicar a regra do produto na derivada da expressão para a energia média

$$\begin{aligned}\frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{\mathcal{H}}_\lambda | \psi_\lambda \rangle \\ &= \left\langle \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \left| \hat{\mathcal{H}}_\lambda \right| \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{\mathcal{H}}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda \left| \hat{\mathcal{H}}_\lambda \right| \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle \\ &= E_\lambda \left[\left\langle \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \left| \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle \right] + \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{\mathcal{H}}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle \\ &= E_\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle + \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{\mathcal{H}}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle.\end{aligned}$$

Como $\langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = 1$ devido à ortonormalidade, o primeiro termo à direita da igualdade é nulo, então

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{\mathcal{H}}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle.$$

□