

# ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DE LA FASE (P 4(2)/mm) DEL MnO<sub>2</sub>

## STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES STUDY FOR (P4(2)/MNM) PHASE OF MnO<sub>2</sub>

**Wilmer Y. Córdoba<sup>1\*</sup>, Willian O. Sosa<sup>1,2</sup>, José C. Otálora<sup>1</sup>, María A. Puerto<sup>1</sup>,  
Gabriel A. Fonseca<sup>1,3</sup>, Jairo A. Rodríguez<sup>2</sup>**

(1) Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo Física de Materiales, Escuela de Física,  
Av. Central del Norte, Tunja - Colombia

(2) Universidad Nacional de Colombia, Grupo de Estudio de Materiales, Departamento de Física,  
Carrera 45 N° 26-85, Bogotá D.C. - Colombia

(3) Universidad de los Llanos, Grupo de materia condensada y nanosistemas, Departamento de Ciencias Básicas,  
km 12 vía Puerto López, Villavicencio - Colombia

\*autor de contacto (e-mail: wilmerycid18@gmail.com)

*Recibido: 31/05/2011 - Evaluado: 05/08/2011 - Aceptado: 02/11/2011*

### RESUMEN

Se reportan cálculos de primeros principios de las propiedades electrónicas del MnO<sub>2</sub>, el cual posee propiedades magnéticas debido a su configuración electrónica, por lo cual es apto para diversas aplicaciones a nivel tecnológico e industrial. Se calculan las propiedades estructurales y electrónicas en su fase P4(2)/mm, usando el formalismo de la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT) con la aproximación LDA+U para tratar los efectos de la correlación fuerte y el método de ondas planas aumentadas y linealizadas (FP-LAPW), el cual se implementa en el software Wien2k. Los parámetros estructurales encontrados son: la constante de red ( $a = b = 8.414 \text{ Bohr}, c = 5.504 \text{ Bohr}$ ), la energía de cohesión ( $E_0 = -2.893 \text{ eV}$ ). Además, se realizó un estudio detallado de las propiedades electrónicas por medio de la densidad de estados (DOS) para obtener las características conductoras del material encontrando que este posee propiedades distintas de espín indicando que el material se comporta como de tipo Hall Metall.

### ABSTRACT

We report first principles calculations of the electronic properties of MnO<sub>2</sub>, which has magnetic qualities because of its electric configuration, and therefore it has different applications to technologic and industrialist levels. The structure and electronic properties in its phase P4(2)/mm was calculated, phase using the formality of Functional Density Theory (DFT) with LDA + U approach for treating strong correlation effects and the method plane of increased and lineated waves (FP-LAPW) which is used in the software Wien2k. The structural parameters are: continual net ( $a = b = 8.414 \text{ Bohr}, c = 5.504 \text{ Bohr}$ ), the cohesion energy ( $E_0 = -2.893 \text{ eV}$ ). Besides, it was developed a detailed study on the electronic properties of the density calculus of state conductive features for finding that this material possesses different spin indicating that the material behaves as type Hall Metall.

Palabras clave: cálculos DFT; método FP-LAPW; MnO<sub>2</sub>; propiedades electrónicas  
Keywords: DFT calculation; FP-LAPW method; MnO<sub>2</sub>; electronic properties

## INTRODUCCIÓN

Las necesidades tecnológicas del hombre se incrementan a un ritmo acelerado, lo que ha traído como consecuencia el surgimiento de tecnologías emergentes que exploten aspectos inherentes en los materiales, para desarrollar dispositivos con nuevas funcionalidades y mejores desempeños, lo que ha llevado a que todos estos avances en la tecnología demanden sistemas de almacenamiento de energía con una mayor eficiencia y un menor impacto al medio ambiente. Una de las alternativas contempladas entre las nuevas formas de almacenar y utilizar la energía son los sistemas electroquímicos, en donde los óxidos magnéticos aparecen como una familia de materiales importantes para dichas aplicaciones, gracias a sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas.

El  $\text{MnO}_2$  es un óxido metálico inorgánico fascinante debido a su amplia gama de aplicaciones; en la forma electroquímica activa es usado actualmente en baterías alcalinas, pilas secas primarias como despolarizador y en baterías recargables del litio como cátodo activo. Algunas ventajas del  $\text{MnO}_2$  son su naturaleza ambiental, bajo costo, abundancia natural y favorables características pseudocapacitivas (Porto & Torres, 2009; Batista & Navas, 2003; Sarciaux *et al.*, 1999). A un nivel de producción de nuevos materiales es utilizado como óxido precursor, gracias a su estructura electrónica y propiedades magnéticas, los cuales se combinan con propiedades distintas en otros materiales, esencialmente es utilizado en perovskitas multiferroicas.

En este trabajo se presenta una caracterización computacional, desarrollando una serie de cálculos tipo ab-initio de las propiedades estructurales y electrónicas del  $\text{MnO}_2$ . El estudio se llevó a cabo empleando el método FP-LAPW (del inglés *Full Potential - Linear Augmented Plane Waves*) dentro del formalismo de la Teoría del Funcional Densidad DFT, con aproximación LDA+U implementado en el código Wien2k.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La DFT es uno de los métodos ampliamente utilizados para obtener las propiedades de un sistema en estado sólido, la cual modela la energía de un sistema como un funcional de la densidad, donde el mínimo valor del funcional es la energía del estado base del sistema. Este hace parte de los métodos de primeros principios, donde los resultados dependen de los parámetros estructurales de entrada. La DFT permite la descripción exacta de sistemas de muchas partículas interactuantes en términos de sistemas de partículas independientes moviéndose en un potencial efectivo no local. Esta teoría fue establecida formalmente mediante dos teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn (1964), el primero de ellos afirma que la energía exacta del estado fundamental de un sistema sólido, molecular es un funcional sólo de la densidad electrónica y de las posiciones de los núcleos, el segundo teorema prueba que la densidad electrónica es aquella que minimiza la energía proporcionando, un principio variacional para encontrar la densidad electrónica del estado base. En la DFT bajo la aproximación de Born Oppenheimer la energía total puede ser descompuesta en términos de energía cinética, interacción de cada electrón con el potencial generado por la red de núcleos y repulsión electrón-electrón, esta última contribución consiste en la repulsión coulombiana clásica junto a los términos no clásicos debidos a la correlación entre electrones (energía de correlación) y los efectos de intercambio debidos a la estadística fermiónica (energía de intercambio). El trabajo inmediatamente posterior fue el de W. Kohn y L.J. Sham que supone una reformulación de la DFT y es el marco en el que todos los funcionales se construyen y todos los cálculos se realizan actualmente. Con base a este una ecuación parecida a la de Hartree-Fock fue propuesta por Kohn *et al.* (1965) en 1965, donde una de las principales diferencias es el surgimiento de un término en la expresión para la energía que corresponde al potencial de correlación-intercambio. Para encontrar el funcional de energía existen aproximaciones como la aproximación de densidad local LDA y la aproximación de gradiente generalizado GGA (Sholl & Steckel, 2009), siendo esta última una de las más usadas, en donde además de aproximar la densidad a la de un gas de electrones libres (como lo hace la LDA), toma en cuenta la dependencia con las densidades de los vecinos más próximos, además de estas existe otra que es la aproximación LDA+U (Chigo & Rivas-Silva, 2004) la aproximación de densidad local más un término de Hubbard, en donde la aproximación LDA no es exitosa para cualquier sistema mientras el funcional de densidad aplicado no sea capaz de obtener las propiedades del estado base. Dicha deficiencia se puede observar al aplicar el método a

materiales fuertemente correlacionados, tales sistemas generalmente contienen metales de transición o iones de tierras raras cuyos orbitales externos d o f se encuentran parcialmente llenos. Siendo el caso del MnO<sub>2</sub>. La aproximación LDA+U corrige este problema incluyendo términos de interacciones de Coulomb en la energía y el Hamiltoniano del sistema. Dentro de la DFT se requiere el uso de funciones base para la solución de las ecuaciones de Kohn y Sham, en este caso se usa una base de ondas planas aumentadas y linealizadas en su versión de potencial completo (FP-LAPW) (Cottenie, 2004).

La energía obtenida a partir de las ecuaciones de Kohn y Sham, se ajustan a una ecuación de estado, este es el caso de la ecuación de estado de los sólidos en la cual interfieren variables como lo es la compresibilidad, y su inverso, el módulo de volumen, conocida como la ecuación de Murnaghan (Sosa, 2007), la cual se indica en la ecuación (1).

$$E(V) = E_0(V_0) + \frac{B_0 V}{B_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} + 1 \right] - \frac{B_0 V}{B_0' - 1} \quad (1)$$

Aquí E es la energía,  $V_0$  es el volumen mínimo,  $B_0$  es el módulo isotérmico de volumen ( $B_0 = V \frac{\partial P}{\partial V}$ ) y  $B_0'$  es la derivada de  $B_0$  respecto de la presión P.

## DETALLES DEL CÁLCULO

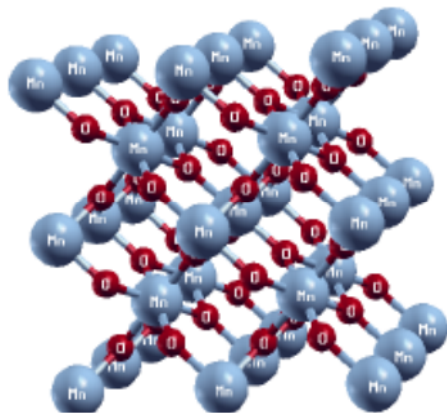
Para el estudio y análisis del MnO<sub>2</sub> se utilizó el paquete computacional Wien2K (Blaha *et al.*, 2009), este utiliza como estrategia el método FP-LAPW para los cálculos de estructura electrónica. Para el potencial de correlación e intercambio se utilizó la aproximación LDA+U para corregir los efectos de la correlación electrónica fuerte.

Se trabajó el MnO<sub>2</sub> en la fase tetragonal con grupo espacial P 4(2)/mm (Figura 1), los parámetros estructurales se optimizaron minimizando la energía y ajustando a la ecuación de estado de Murnaghan dentro del cálculo se utilizan 2000 puntos-k dentro de la primera zona de Brillouin, 120 puntos-k en la zona irreducible, una energía de -8.00 Ry para separar los estados de valencia y del core, para obtener el criterio de convergencia de la energía y la carga, se usó un valor de 0.0001 Ry y 0.0001 e, y un  $G_{\max}=16.00$ , en cuanto a los radios Muffintin se usó para el Manganeso RMT=2.00 Bohr y RMT=1.40 Bohr para el oxígeno. La elección de los rayos Muffintin correspondientes a los distintos átomos, están condicionadas por el no solapamiento de éstos; adicionalmente, variándola distancia entre esferas de los átomos se modifica la convergencia debido al tamaño de la base de ondas planas en zona intersticial.

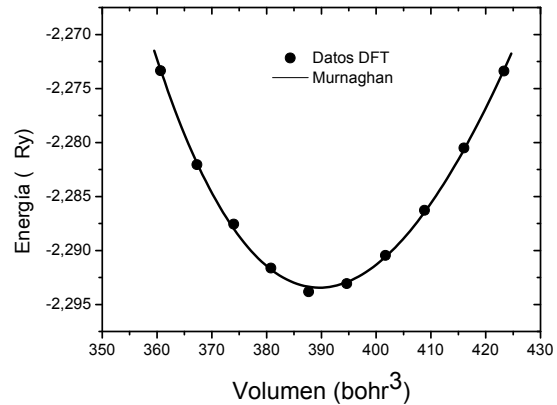
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como punto de partida se optimiza la geometría del sistema cristalino, para obtener las características de estructura en equilibrio, optimizando primero el parámetro de estructura c/a, obteniendo un valor estable de c/a=0.654, enseguida se realiza el cálculo de la energía total como función del volumen de la celda primitiva y se determina mediante el ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan el volumen para el cual la energía total de la celda es mínima, esta energía total se calculó para distintos volúmenes de la celda, permitiendo ajustar los valores a la ecuación de estado de Murnaghan obteniendo un valor de energía de cohesión. Los parámetros de red de la estructura en equilibrio, el módulo de volumen  $B_0$  y la derivada del módulo de volumen  $B_0'$  obtenidos se muestran en la Tabla 1.

En la Figura 1b, se observa la curva de energía en función del volumen para la estructura del MnO<sub>2</sub>, esta muestra un comportamiento de forma isotrópica a través del ajuste a la ecuación de Murnaghan, determinando así la energía de cohesión mínima para el sistema indicando la estabilidad estructural del material.



(a) Estructura cristalina fase tetragonal del MnO<sub>2</sub>



(b) Energía de cohesión en función del volumen para el MnO<sub>2</sub> en su fase tetragonal. La curva continua corresponde al ajuste mediante la ecuación de estado de Murnaghan.

Fig. 1: (a) Gráfico de fase P4(2)\mnm del MnO<sub>2</sub>. (b) Energía de cohesión en función del volumen para el MnO<sub>2</sub>

Tabla 1: Parámetros estructurales obtenidos con el método LDA+U, correspondientes al ajuste de la ecuación de estado de Murnaghan & LDA+U y con valores experimentales obtenidos por otros trabajos.

	<i>Murnaghan</i>	<i>Experimental</i>	<i>Error (%)</i>
<i>a [Bohr]</i>	8.414	8.395	1.65
<i>c [Bohr]</i>	5.504	5.491	0.23
<i>B<sub>0</sub> [MBar]</i>	9.487	-----	-----
<i>Volumen atómico [Bohr<sup>3</sup>]</i>	387.690	-----	-----
<i>Energía de cohesión [Ry]</i>	-2.893	-----	-----

Los valores de los parámetros de red obtenidos para a y c en este trabajo difieren en ambos casos en un valor de 1.65% respecto los valores experimentales (Chang-Hoon *et al.*, 2006), con lo cual se infiere la efectividad del método y de los parámetros utilizados en el mismo.

Para analizar la transferencia y distribución de carga se hizo el cálculo de la densidad de estados DOS total y parciales (orbitales s, p y d) como se muestra en la Figura 2. Aquí se observa la correspondencia total con la descripción electrónica del material. En la Figura 2 A se ve la contribución total de los orbitales individuales del Mn y el O, observando que hay una mayor contribución que sobre el nivel de Fermi de los estados de Mn con relación al aporte que realiza el O, lo que atribuye que el comportamiento electrónico está altamente relacionado a la distribución de carga del Mn. De las Figuras 2 B y 2 C se muestran que la banda de valencia están conformadas en su totalidad por la contribución de los estados p del O y d del Mn, además, se observa que no hay contribuciones por parte de orbitales s de ninguno de los dos átomos. En cuanto a la banda de conducción los estados predominantes son los d del manganeso con una mediana contribución a los estados p del oxígeno.

Se observa que hay diferencia en el aporte de espín arriba y espín abajo, revelando un comportamiento asimétrico, que produce un comportamiento magnético, obteniendo como resultado un momento magnético total de la celda unitaria de 6,06  $\mu_B$ , siendo un valor bastante alto y cercano a un número entero, lo que revela importantes aplicaciones en microelectrónica. Este momento magnético es inducido principalmente por los átomos del manganeso. Teniendo en cuenta los átomos aislados de este compuesto, se tiene que el manganeso

tiene una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^54s^2$ , por lo que los 5 electrones del orbital d tienen la misma orientación de espín arriba, teniendo el Manganese un comportamiento magnético alto, mientras que el oxígeno presenta una configuración  $[\text{Ar}]2s^22p^4$ , de donde hay 2 electrones con espín arriba en el orbital p. Como no hay cancelación de espines, a esto se le atribuye el carácter magnético de la celda del  $\text{MnO}_2$ .

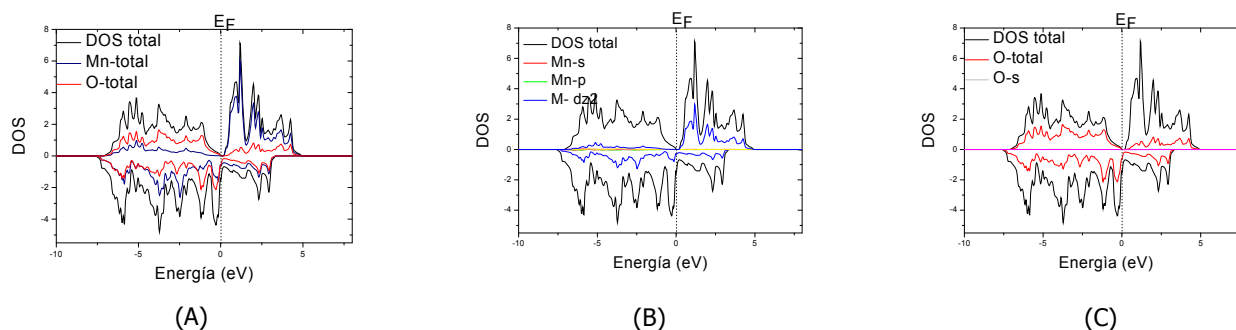


Fig. 2: Densidad de estados total y parcial en la estructura  $\text{MnO}_2$  en el volumen de equilibrio con orientaciones del espín arriba y espín abajo respectivamente.

## CONCLUSIONES

Se ha analizado el comportamiento estructural y electrónico del compuesto  $\text{MnO}_2$  mediante el formalismo de la DFT, en donde se demuestra su carácter estable de la estructura  $P4(2)/mnm$  al obtener energía de cohesión negativa  $E_0 = -2.893$  Ry. Con respecto a los parámetros encontrados están en buen acuerdo con los resultados experimentales. En las densidades de estados se evidencia un comportamiento del tipo semi-metal (del inglés Half-Metall) del compuesto, favoreciendo el transporte de electrones con espín abajo, así como se muestra que los orbitales *d* contribuyen en su mayoría a la densidad de estados.

Esto sugiere la posibilidad de su uso en el almacenamiento de datos y las industrias de semiconductores como fuentes de giro puro en dispositivos de espintrónica.

## REFERENCIAS

1. Batista, A. & Navas, E.C. (2003). Use of manganese ore (pirolusite) in the production of carbon steel. *Minería y Geología*, XIX(3-4), 73-78.
2. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D. & Luitz, J. (2009). WIEN2K An Augmented Plane wave Plus Local Orbitals Program k for Calculating Crystal Properties. Vol.I, Vienna University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry.
3. Chang-Hoon, K., Akasea, Z., Zhanga, L., Heuera, A.H., Newmanb, A.E. & Hughesc, P.J. (2006). The structure and ordering of  $\epsilon\text{-MnO}_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 753-774.
4. Chigo Anota, E. & Rivas-Silva, J.F. (2004). La aproximación LDA+U en la teoría DFT. *Revista Mexicana de Física*, 50(2), 88-95.
5. Cottenie, S. (2004). Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, ISBN 90-807215-1-4
6. Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):1045.

7. Kohn, W., Becke, A.D. & Parr, R.G. (1996). Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.*, 100 (31), 12974-12980.
8. Porto, R.L. & Torres González, L.C. (2009). Síntesis del óxido de manganeso nanoestructurado para capacitores electroquímicos. *Ingenierías*, XII (43), 42-49.
9. Sarciaux, S., Lasalle, A.L., Verbaere, A., Piffard, Y. & Guyomard, D. (1999).  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> for Li batteries. Part II. Some aspects of the lithium insertion process into  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and electrochemically lithiated  $\gamma$ -Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> compounds. *Journal of Power Sources*, 81-82, 661-665.
10. Sholl, D.S. & Steckel, J.A. (2009). Density Functional Theory, A Practical Introduction. Vol. I, New York: Wiley, p.10.
11. Sosa, W.O. (2007). Estudio De Las Propiedades Electrónicas Y Estructurales Del Bora Mediante Teoría Del Funcional Densidad (DFT). *Monografía*, Universidad Pedagógica Y Tecnológica De Colombia (Tunja-Boyacá), Vol. I, p.17.