

# PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MAGNÉTICAS E HIPERFINAS DE LA FERRITA $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ : ESTUDIO MEDIANTE CÁLCULOS AB-INITIO

## STRUCTURAL, MAGNETIC AND HYPERFINE PROPERTIES OF THE FERRITE $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ : AN AB-INITIO CALCULATIONS

H. H. Medina Chanduvi<sup>\*1</sup>, A. V. Gil Rebaza<sup>1,2</sup> y L. A. Errico<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física La Plata (IFLP) – CONICET, CCT La Plata CONICET, CP 1900 La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Fac. de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), CP 1900 La Plata, Argentina.

<sup>3</sup>Universidad Nacional del Noreste de la Pcia. de Bs. As. (UNNOBA), Monteagudo 2772, Pergamino CP 2700, Bs. As., Argentina.

Recibido: 12/05/2020 ; Aceptado: 15/06/2020

Presentamos un estudio de primeros principios de las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas e hiperfinas de la ferrita de magnesio,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (estructura espinela). El estudio fue realizado en el marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) mediante el método Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves (FPLAPW), empleando la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) y la aproximación  $\text{GGA}+U$  para el término de potencial e intercambio. Para discutir el ordenamiento magnético y la estructura de mínima energía del sistema se consideraron diferentes distribuciones de los iones Mg y Fe en los dos sitios catiónicos de la estructura espinela, así como distintas configuraciones de espín. Los cálculos muestran que la estructura de equilibrio corresponde a una configuración invertida y antiferromagnética, en la cual los momentos magnéticos de los átomos de Fe en los sitios A están ordenados ferromagnéticamente entre sí y antiferromagnéticamente con respecto a los Fe de la subred de sitios B. Los cálculos GGA subestiman el band-gap de energía del sistema, mientras que los cálculos  $\text{GGA}+U$  predicen un band-gap de 2.3 eV, en acuerdo con el valor reportado. Los resultados para las propiedades hiperfinas en los sitios Fe (corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y campo hiperfino) están en excelente acuerdo con los obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer reportados en la literatura, lo que sustenta la estructura de equilibrio predicha por FPLAPW.

*Palabras clave:* ferrita de magnesio, cálculos ab-initio, antiferromagnetismo, propiedades hiperfinas.

We present here a first principles study of the structural, electronic, magnetic, and hyperfine properties of magnesium ferrite,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (spinel structure). The study was carried out within the framework of Functional Density Theory (DFT) using the full potential linearized augmented plane waves method (FPLAPW) using both the Generalized Gradient (GGA) and the  $\text{GGA}+U$  approximations for the exchange and correlation potential. To discuss the magnetic ordering and the lowest energy structure of the system we consider different distributions of Mg and Fe ions in both cationic sites of the spinel structure, as well as different spin configurations. Our calculations predict that the equilibrium structure corresponds to an inverted antiferromagnetic configuration, in which the magnetic moments of the Fe atoms located at sites A are ferromagnetically ordered among themselves and antiferromagnetically with respect to the Fe located at the sublattice of sites B. Our GGA calculations underestimate the energy band-gap of the system, while  $\text{GGA}+U$  predict a band-gap of 2.3 eV, in excellent agreement with the reported values. The results for the hyperfine properties at the Fe sites (isomer shift, quadrupole splitting and hyperfine field) are in excellent agreement with the Mössbauer spectroscopy results reported in the literature, giving support to the equilibrium structure predicted by FP-LAPW.

*Keywords:* ferrite, ab-initio calculations, antiferromagnetism, hyperfine interactions.

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2020.31.4.121>



ISSN 1850-1168 (online)

### I. INTRODUCCIÓN

Los óxidos con la estructura espinela ( $\text{XY}_2\text{O}_4$ ) [1] son sistemas que presentan una amplia variedad de propiedades electrónicas y magnéticas que los hacen muy interesantes tanto desde el punto de vista básico como aplicado [1-4]. Dentro de este conjunto, las ferritas ( $\text{XFe}_2\text{O}_4$ , X: Zn, Fe, Co, Ni, Ti, Mg entre otros) son un grupo de óxidos magnéticos que han recibido mucha atención tanto experimental como teóricamente. Dadas sus propiedades eléctricas y magnéticas, poseen una amplia gama de aplicaciones en circuitos de radiofrecuencia de alta y muy alta frecuencia, núcleos de transformadores, dispositivos de almacenamien-

to magnético de datos, filtros de ruido, cabezales de lectura/escritura de alta velocidad, entre otras [5-10].

Las ferritas cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras y se caracterizan por su arreglo atómico de dos sitios para los cationes: sitios A (coordinación tetraédrica de oxígeno) y sitios B (coordinación octaédrica de oxígeno) [1]. Se pueden distinguir dos tipos básicos de ferritas, las normales y las invertidas. En el primer caso, los iones X ocupan el sitio A y los átomos de Fe el sitio B. En el caso de las ferritas invertidas los iones X y los Fe ocupan los sitios B en igual proporción. Existen también casos de inversión parcial. Dado que el acoplamiento magnético es de superintercambio entre los cationes metálicos vía intermediación con los oxígenos de la estructura, dando como resultado

\* hhmedina@fisica.unlp.edu.ar

acoplamientos A-O-A, B-O-B y A-O-B (A y B representan los sitios estructurales), las propiedades magnéticas de las ferritas dependen de la distribución de cationes en ambas subredes [11].

En particular, la ferrita de magnesio ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) presenta la estructura de espinela invertida [9, 12, 13], es un semiconductor tipo  $n$ , un material magnético blando con aplicaciones en catálisis heterogénea, sensores y tecnologías fotoeléctricas y magnéticas [14, 15]. Se han reportado diferentes valores para el parámetro de red en el rango 8.303 - 8.55 Å [16, 17]. El sistema es antiferromagnético con una temperatura de Curie de 738 K [18]. Dependiendo del método y condiciones de crecimiento de la muestra, o cuando se reducen las dimensiones del sistema [3] pueden inducirse fases con diferentes arreglos de iones Mg y Fe en los sitios A y B, dando lugar a cambios en la interacción Fe-Fe y por ende en la respuesta magnética del sistema [11]. La relación entre estas respuestas y los tipos y concentración de defectos es un tema abierto.

Con el fin de dilucidar el estado fundamental magnético y la estructura electrónica de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , se realizó un estudio *ab initio* de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de este óxido mediante el método Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves method (FPLAPW, Ref. [19]). Para describir el término de potencial e intercambio se emplearon las aproximaciones del gradiente generalizado (GGA, Ref. [20]) y GGA+ $U$  [21]. Para encontrar la configuración de menor energía se consideraron diferentes distribuciones de los cationes en los sitios A y B y distintas configuraciones de espín. Obtenida la configuración estructural y magnética de equilibrio se obtuvieron la densidad de estados del sistema y los parámetros hiperfinos en los sitios Fe (corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar, y campo hiperfino) y se compararon con los obtenidos en experimentos de Espectroscopía Mössbauer. Dada la extrema sensibilidad de estos parámetros a pequeños cambios en la configuración electrónica y magnética en el entorno sub-nanoscópico del Fe, la excelente concordancia teoría-experimento sustenta la estructura de equilibrio predicha para el sistema.

## II. MÉTODOS DE CÁLCULO

Las ferritas son isoestructurales con el mineral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (espinela) y cristalizan en el grupo espacial  $\text{Fd}3m$ . La fórmula genérica de la espinela es  $(\text{XY}_2\text{Z}_4)$  donde los aniones Z son divalentes y las valencias catiónicas son  $\text{A}^{2+}$  y  $\text{B}^{3+}$  (espinelas 2-3) o  $\text{A}^{4+}$  y  $\text{B}^{2+}$  (espinela 4-2). La celda unitaria contiene ocho fórmulas unidad. En el caso de espinelas 2-3 con estructura normal, los iones  $\text{A}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$  ocupan los sitios de Wyckoff  $8a$ ,  $16d$  y  $32e$ , respectivamente. En una espinela invertida, la mitad de los cationes  $\text{B}^{3+}$  ocupan los sitios tetraédricos, mientras que todos los cationes  $\text{A}^{2+}$  ocupan los sitios octaédricos disponibles. En casos de inversión parcial, el grado de inversión es descrito por un parámetro ( $\delta$ , el grado de inversión) que indica la ocupación de los sitios tetraédricos por los cationes  $\text{B}^{3+}$  [22]. La ferrita con estructura espinela estudiada aquí,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , es una espinela invertida cuya fórmula [9] es determinada en forma genérica por  $(\text{Mg}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta)[\text{Mg}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}]$  donde los paréntesis y corchetes, representan los sitios tetraédricos (A)

y octaédricos [B], respectivamente.

Para el estudio del estado fundamental estructural y magnético, la estructura electrónica y las propiedades hiperfinas en sitios Fe de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  se realizaron cálculos *ab initio* basados en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) donde las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham se resolvieron usando el método FPLAPW [19, 23, 24], implementado en el código Wien2k [25], en su versión escalar relativista. Los efectos de intercambio y correlación (XC) fueron tratados utilizando la parametrización de Wu y Cohen dentro de la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) [20]. Dado que los efectos de XC incluidos en GGA no son suficientes para describir los óxidos de metales de transición  $3d$ , se empleó GGA más el término  $U$  de Hubbard (GGA+ $U$ ) en el esquema de Corrección de Auto-Interacción (SIC) [21], con  $U = 5$  eV para los orbitales Fe- $3d$  [26]. Los radios de muffin-tin ( $R_{MT}$ ) para los átomos de Mg, Fe y O fueron 1.0 Å, 1.0 Å y 0.74 Å, respectivamente, mientras que el parámetro  $R_{MT} \times K_{max}$  (que controla el tamaño de la base) se fijó en 6 luego de un detallado estudio de convergencia. El espacio recíproco fue descrito por una malla de 50 puntos- $k$  en la primera zona de Brillouin. A partir de un estudio cuidadoso, se puede asegurar que los parámetros previamente informados conllevan a que los cálculos estén muy bien convergidos, implicando errores numéricos relativos menores al 2%.

Para todos los cálculos se ha considerado polarización de espín, permitiendo así explorar diferentes configuraciones magnéticas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . En cada caso las posiciones atómicas fueron optimizadas hasta que las fuerzas sobre los iones estuvieran por debajo de un valor de tolerancia menor a 0.1 eV/Å.

## III. RESULTADOS

### Estado fundamental estructural y magnético

Con la finalidad de determinar el estado fundamental estructural y magnético de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  se empleó la celda de 56 átomos considerando la estructura normal ( $\delta = 0.0$ ), una inversión parcial ( $\delta = 0.5$ ) e invertida ( $\delta = 1.0$ ) considerando distintas distribuciones de cationes Mg y Fe en los sitios B. Para determinar el estado fundamental magnético de la  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  se estudiaron la fase ferromagnética y 7 diferentes configuraciones antiferromagnéticas. Del análisis de la energía de todas las configuraciones estructurales y magnéticas se concluyó que la solución de equilibrio es una ferrita invertida y antiferromagnética en la cual los Fe localizados en los sitios A presentan espines paralelos entre sí y antiparalelos con respecto al de los Fe en sitios B. La configuración estructural y magnética de menor energía se muestra en la Tabla 1 y se esquematiza en la Fig. 1.

Para la configuración de equilibrio los cálculos GGA predicen un parámetro de red  $a = 8.30$  Å [16, 17] en buen acuerdo con los resultados experimentales reportados en la literatura. Este valor es prácticamente independiente de la configuración magnética considerada (Fig. 2), lo que muestra que ésta no afecta en la estructura cristalina del sistema. Finalmente, GGA predice que los átomos de Mg y O no se polarizan y en los sitios Fe el momento magnético es  $\mu(\text{Fe}) = \pm 3.6 \mu_B$ . En el caso de GGA+ $U$ , la estructura de equili-

TABLA 1: Configuración estructural y magnética de equilibrio de la  $MgFe_2O_4$  y momentos magnéticos en los sitios A y B de la estructura. +/− indica la orientación relativa de los espines de los átomos de Fe.

Sitio	Fe en posición	$\mu(Fe)$
A	0.125; 0.125; 0.125	+3.6 $\mu_B$ (GGA) +4.1 $\mu_B$ (GGA+U)
	0.625; 0.625; 0.125	
	0.625; 0.125; 0.625	
	0.125; 0.625; 0.625	
	0.875; 0.875; 0.875	
	0.375; 0.875; 0.375	
	0.375; 0.375; 0.875	
	0.875; 0.375; 0.375	
B	0.5; 0.5; 0.5	−3.6 $\mu_B$ (GGA) −4.1 $\mu_B$ (GGA+U)
	0.0; 0.0; 0.5	
	0.0; 0.25; 0.75	
	0.5; 0.75; 0.75	
	0.25; 0.5; 0.25	
	0.75; 0.0; 0.25	
	0.25; 0.75; 0.0	
	0.75; 0.25; 0.0	

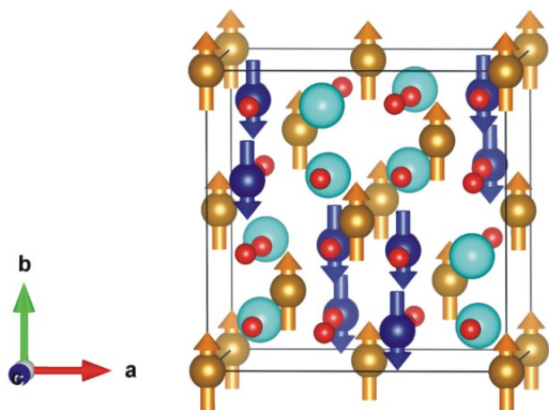


FIG. 1: Estructura cristalina y magnética del estado fundamental de  $MgFe_2O_4$ . Las esferas doradas y azules representan los átomos de Fe en los sitios A y B respectivamente. Esferas rojas y celestes corresponden a los átomos de O y Mg. Las flechas indican la orientación relativa del espín de los átomos de Fe.

brio es también la antes descrita con  $a = 8.37 \text{ \AA}$ , también en buen acuerdo con los resultados experimentales [16, 17], mientras que  $\mu(Fe) = \pm 4.1 \mu_B$ .

Los valores predichos de  $\mu(Fe)$  están en muy buen acuerdo con los reportados experimentalmente y con resultados que muestran que al aumentar el grado de inversión de 0.7 a 0.9 el momento magnético por fórmula unidad (*f.u.*) decrece de  $2.4 \mu_B/f.u.$  a  $1.0 \mu_B/f.u.$  [18]. Si hacemos una extrapolación a  $\delta = 1.0$  el momento magnético total tiende a ser nulo, en acuerdo con nuestros valores teóricos y los reportados [27-29].

### Estructura electrónica y densidad de estados

En la Fig. 3, se muestra la densidad de estados total (DOS) y la contribución por átomo de  $MgFe_2O_4$ , para el estado fundamental estructural y magnético obtenida en los cálculos GGA. Estos cálculos predicen un carácter semiconductor del sistema con un ancho de banda prohibida

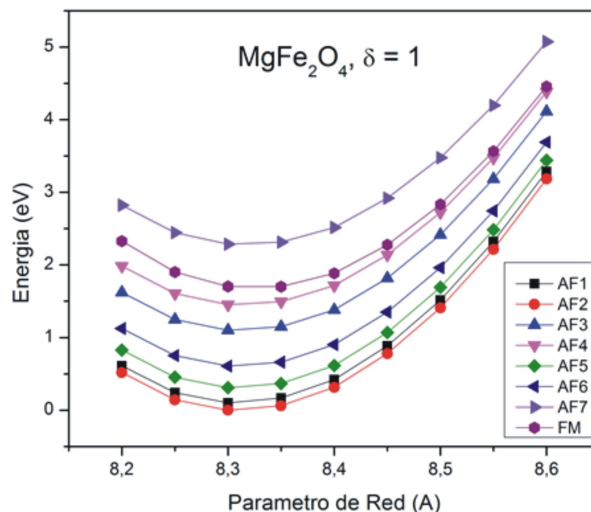


FIG. 2: Energía en función del parámetro de red  $a$  para las diferentes configuraciones magnéticas de  $MgFe_2O_4$  para la distribución catiónica de equilibrio. Los resultados corresponden a cálculos GGA.

(band-gap) de 0.9 eV, en mal acuerdo con el resultado reportado, un band-gap por encima de 2.0 eV. Es conocido que, para compuestos basados en óxidos de metales de transición, GGA describe ineficientemente la estructura electrónica de estos compuestos, siendo necesario ir a otras aproximaciones más allá de GGA para una mejor descripción de los efectos de correlación e intercambio, tales como funcionales meta-GGA [30, 31], funcionales híbridas [32-34] o aproximación de cuasi-partícula [35, 36]. Si bien estas apro-

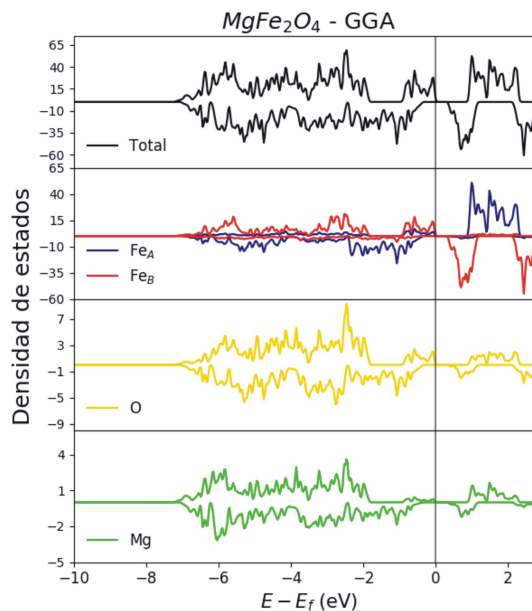


FIG. 3: Densidad de estados (DOS) obtenida en los cálculos GGA para la configuración de equilibrio de  $MgFe_2O_4$  y contribuciones del Fe en sitios A y B ( $Fe_A$  y  $Fe_B$ ), Mg y O. La energía está referida al nivel de Fermi ( $E_f$ ).

ximaciones permiten una mejor descripción de la estructura electrónica del sistema, son muy demandantes desde el punto de vista computacional y prohibitivas para el sistema en estudio. Una alternativa, ampliamente usada y con menos demanda computacional es GGA+U, en la cual se conside-

ra el término de Hubbard en el cálculo auto-consistente. Si bien existe arbitrariedad en el valor del parámetro externo  $U$ , para este sistema se usó  $U = 5.0$  eV, valor determinado en un estudio previo en una serie de óxidos de Fe [26].

La densidad de estados de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  predicha por GGA+ $U$  se muestra en la Fig. 4, donde se puede observar una localización de los estados electrónicos ocupados  $3d$ -Fe alrededor de los  $-7.0$  eV, hecho que no se observa para el caso de las DOS obtenida con GGA, donde los estados electrónicos  $3d$ -Fe están deslocalizados entre los  $-7.0$  eV y el nivel de Fermi ( $E_f$ ), ver Fig. 3. Además, GGA+ $U$  predice un incremento en el momento magnético de los átomos de Fe con respecto a GGA y predice un band-gap de 2.3 eV, valor característico para este tipo de compuestos como  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  (2.3 eV, Ref. [37]) y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (2.1 eV, Ref. [26]). Cálculos realizados empleando la aproximación de Becke-Jhonson modificada por Tran y Blaha (Ref. [38]), que no requiere del uso de parámetros externos predicen un band-gap de 2.5 eV, confirmando el resultado GGA+ $U$ . Estos resultados para el band-gap están en buen acuerdo con los valores experimentales reportados, los cuales varían entre 2.0 eV y 2.56 eV, dependiendo del tipo de muestra y temperatura de caracterización [5-7, 17, 39].

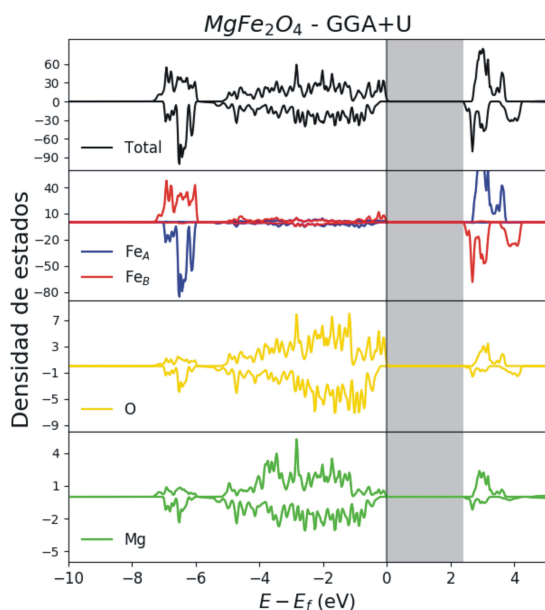


FIG. 4: Densidad de estados (DOS) obtenida en los cálculos GGA+ $U$ ,  $U = 5$  eV para la configuración de equilibrio de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  y contribuciones del Fe en sitios A y B ( $\text{Fe}_A$  y  $\text{Fe}_B$ ), Mg y O. La energía está referida al nivel de Fermi ( $E_f$ ).

### Propiedades hiperfinas

Espectroscopias nucleares como Mössbauer (EM), correlaciones angulares perturbadas (PAC) o resonancia cuadrupolar o magnética nuclear (NQR, NMR) permiten obtener información del entorno de un átomo sonda, nativo o una impureza, del sistema en estudio [40, 41]. Lo más interesante de estas técnicas es que permiten la determinación simultánea de propiedades relacionadas con la simetría de la densidad de carga y magnéticas. Para el caso de compuestos de Fe EM es muy útil, ya que uno de los isótopos del Fe,  $^{57}\text{Fe}$ , es la sonda más empleada. EM permite determinar el

corrimiento isomérico ( $IS$ ), que da información del estado químico del átomo de  $^{57}\text{Fe}$  y viene dado por [41]:

$$IS = \alpha[\rho_a(0) - \rho_s(0)] \quad (1)$$

donde  $\rho_a$  y  $\rho_s$  son las densidades de electrones  $s$  en el núcleo del átomo de  $^{57}\text{Fe}$  en el compuesto en estudio y en una referencia (alfa-Fe), respectivamente.  $\alpha$  es una constante de calibración ( $\alpha = -0.27$  a.u.<sup>3</sup>/mm, Ref. [26]).

El desdoblamiento cuadrupolar ( $QS$ ) se relaciona con la asimetría de la densidad de carga en el entorno del  $^{57}\text{Fe}$ . Para el estado sensitivo del  $^{57}\text{Fe}$  (estado de 14 keV,  $I = 3/2$ ), el  $QS$  viene dado por [41]:

$$QS = \frac{eQ_N V_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2)$$

siendo  $e$  la carga del electrón.  $Q_N = 0.15b$  es el momento cuadrupolar del estado nuclear y  $V_{zz}$  es la componente mayor del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) diagonalizado.  $\eta$  es el parámetro de asimetría:

$$\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right| \quad (3)$$

$V_{xx}$  y  $V_{yy}$  son las otras dos componentes principales del GCE [30] con la convención  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  y  $V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0$ . Finalmente, el campo magnético hiperfino ( $B_{HF}$ ) está relacionado con la polarización de espín y la configuración magnética en el sitio de la sonda.  $B_{HF}$  es la suma vectorial de tres términos: el dipolar, el orbital y el de contacto ( $B_C$ ). Para el Fe,  $B_C$  es aproximadamente un orden de magnitud mayor que los términos dipolar y orbital, por lo cual,  $B_{HF} \cong B_C$ . Usando el modelo de Novak y Chlan [42], se obtienen las polarizaciones de los orbitales  $3d$  y  $4s$  del Fe y  $B_{HF}$  se puede expresar:

$$B_{HF} \cong B_C = \rho\mu^{3d} + \beta\mu^{4s} \quad (4)$$

$\rho = -16.92$  T/ $\mu_B$  y  $\beta = 1229$  T/ $\mu_B$  son coeficientes determinados empíricamente.

TABLA 2: Parámetros hiperfinos en los sitios Fe de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  obtenidos en el presente trabajo (PT) usando el método FPLAPW y resultados experimentales reportados en la literatura.

Ref.	$B_{HF}$ (T)		$IS$ (mm/s)		$QS$ (mm/s)	
	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
[9]	50.99	53.97	0.25	0.36	-	-
[10]	51.01	53.94	0.25	0.35	-	-
[15]	51.01	53.12	0.25	0.35	-	-
[13]	50.97	53.54	0.24	0.35	-	-
[43]	52.40	54.30	0.34	0.47	-	-
[44]	50.99	53.47	0.22	-	-	-
PT	52.70	55.20	0.30	0.40	0.20	0.10

En la Tabla 2 reportamos los valores obtenidos teóricamente en el presente trabajo junto con los valores experimentales reportados en la literatura. Nuestros valores del  $IS$  son característicos de Fe en estado +3 a pesar de estar en diferentes sitios cristalográficos, con una leve variación entre los valores de los átomos de Fe ubicados en los sitios

A y B. Estos valores concuerdan muy bien con los reportados experimentalmente, muchos de ellos medidos a baja temperatura. Cabe mencionar que experimentalmente no se ha reportado valores de  $QS$  con los cuales comparar nuestros valores teóricos. Los resultados aquí obtenidos para el  $QS$  son característicos de entornos tetraédricos y octaédricos observado en otras ferritas semejantes,  $TiFe_2O_4$  [37] y  $ZnFe_2O_4$  [26].

#### IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió mediante cálculos ab initio basados en la Teoría de la Funcional Densidad las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas e hiperfinas de la ferrita  $MgFe_2O_4$ , mostrándose la importancia de usar la aproximación  $GGA+U$  para una mejor descripción del sistema en estudio.

Con la finalidad de determinar el estado fundamental estructural y magnético de  $MgFe_2O_4$ , se realizó una exhaustiva serie de cálculos considerando diferentes grados de inversión y distribución catiónica, sumando a ello diferentes configuraciones magnéticas. De los cálculos se determinó que la ferrita  $MgFe_2O_4$  es invertida con una configuración antiferromagnética de los átomos de Fe. En particular, encontramos que los Fe en sitios A presentan espines antiparalelos a los Fe localizados en sitios B de la estructura. Tanto las propiedades estructurales y magnéticas como el band-gap obtenido en nuestro modelo teórico empleando la aproximación  $GGA+U$  para el término de correlación e intercambio están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales reportados en la literatura.

Se obtuvieron los parámetros hiperfinos en los sitios Fe de la estructura de  $MgFe_2O_4$ , lo que nos da información del entorno cristalino y del estado de oxidación del Fe en la estructura. El excelente acuerdo experimento-teoría da soporte a la distribución catiónica y la configuración magnética de mínima energía obtenida para  $MgFe_2O_4$ . Basados en estos resultados, se ha comenzado a estudiar la estabilidad de las diferentes superficies de esta ferrita y el rol de los defectos en las diferentes propiedades de la misma.

#### AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue parcialmente financiada por CONICET (PIP0747, PIP0720, PIP 0039-2017), UNLP (proyectos 11/X678, 11/X680, 11/X708, 11/X788, 11/X792), ANPCyT (PICT 2016-4083), UNNOBA-SIB0176 y el Proyecto Acelerado de Cálculo 2017, Red Nacional de Computación de Alto Desempeño (SNCAD-MINCYT) - HPC Cluster, Rosario, Argentina.

#### REFERENCIAS

- [1] J. Smit y H. Wijn. *Ferrites* (Philips Technical Library, 1959).
- [2] M. Niyafar. Effect of Preparation on Structure and Magnetic Properties of  $ZnFe_2O_4$ . *J. Magn.* **19**, 101-105 (2014).
- [3] B. Pandey, F. Litterst y E. Baggio-Saitovitch. Preferential spin canting in nanosize zinc ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* **385**, 412-417 (2015).
- [4] J. Yao, Y. Li, X. Li y X. Zhu. First-principles study of the geometric and electronic structures of zinc ferrite with vacancy defect. *Metall Mater Trans A* **47**, 3753-3760 (2016).
- [5] Y.-L. Liu, Z.-M. Liu, Y. Yang, H.-F. Yang, G.-L. Shen y R.-Q. Yu. Simple synthesis of  $MgFe_2O_4$  nanoparticles as gas sensing materials. *Sensory Actuat B-Chem* **107**, 600-604 (2005).
- [6] N. R. Su, P. Lv, M. Li, X. Zhang, M. Li y J. Niu. Fabrication of  $MgFe_2O_4$ - $ZnO$  heterojunction photocatalysts for application of organic pollutants. *Mater. Lett.* **122**, 201-204 (2014).
- [7] A. Sankaramahalingam y J. B. Lawrence. Structural, Optical, and Magnetic Properties of  $MgFe_2O_4$  Synthesized with Addition of Copper. *Synth React Inorg M* **42**, 121-127 (2012).
- [8] S. Da Dalt, A. Takimi, T. Volkmer, V. Sousa y C. Bergmann. Magnetic and Mössbauer behavior of the nanostructured  $MgFe_2O_4$  spinel obtained at low temperature. *Powder Technol.* **210**, 103-108 (2011).
- [9] V. Šepelák, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F. J. Litterst, I. Bergmann y K. D. Becker. Nonequilibrium Cation Distribution, Canted Spin Arrangement, and Enhanced Magnetization in Nanosized  $MgFe_2O_4$  Prepared by a One-Step Mechanochemical Route. *Chem. Mater.* **18**, 3057-3067 (2006).
- [10] V. Šepelák, D. Baabe, F. Litterst y K. Becker. Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite. *J. Appl. Phys.* **88**, 5884-5893 (2000).
- [11] M. Hakim, M. M. Haque, M. Huq y P. Nordblad. Spinglass-like ordering in the spinel  $ZnFe_2O_4$  ferrite. *Physica B* **406**, 48-51 (2011).
- [12] K. Kohsari y R. Norouzbeigi. Impregnated active layer combustion synthesis of nano  $MgFe_2O_4$  using green template. *Ceram. Int.* **44**, 19227-19235 (2018).
- [13] V. Šepelák, D. Schultze, F. Krumeich, U. Steinike y K. Becker. Mechanically induced cation redistribution in magnesium ferrite and its thermal stability. *Solid State Ion.* **141-142**, 677-682 (2001).
- [14] M. Mahmoud, H. Hamdeh, J. Ho, M. O'shea y J. Walker. Mössbauer studies of manganese ferrite fine particles processed by ball-milling. *J. Magn. Magn. Mater.* **220**, 139-146 (2000).
- [15] V. Šepelák, D. Baabe, D. Mienert, F. Litterst y K. Becker. Enhanced magnetisation in nanocrystalline high-energy milled  $MgFe_2O_4$ . *Scr. Mater.* **48**, 961-966 (2003).
- [16] S. Akbari, S. Masoudpanah, S. Mirkazemi y N. Aliyan. PVA assisted coprecipitation synthesis and characterization of  $MgFe_2O_4$  nanoparticles. *Ceram. Int.* **43**, 6263-6267 (2017).
- [17] A. Godlyn Abraham, A. Manikandan, E. Manikandan, S. Vadivel, S. Jaganathan, A. Baykal y P. Sri Renganathan. Enhanced magneto-optical and photo-catalytic properties of transition metal cobalt ( $Co^{2+}$  ions) doped spinel  $MgFe_2O_4$  ferrite nanocomposites. *J. Magn. Magn. Mater.* **452**, 380-388 (2018).
- [18] A. Franco Jr y M. Silva. High temperature magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **109**, 07B505 (2011).
- [19] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: A Step-by-Step Introduction* (KU Leuven, Belgium, 2002).
- [20] Z. Wu y R. E. Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).

- [21] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev y M. A. Korotin. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B* **48**, 16929-16934 (1993).
- [22] E. Grennberg, G. K. Rozenberg, W. Xu, R. Arielly, M. P. Pasternak, A. Melchior, G. Garbarino y L. S. Dubrovinsky. On the compressibility of ferrite spinels: a high-pressure X-ray diffraction study of  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Co, Zn$ ). *High Pressure Res.* **29**, 764-779 (2009).
- [23] E. Sjöstedt, L. Nordström y D. J. Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.* **114**, 15-20 (2000).
- [24] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz y E. Sjöstedt. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka y J. Luitz. *WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Technical Universität Wien, Austria, 1999).
- [26] J. J. Melo Quintero, C. E. Rodriguez Torres y L. A. Errico. *Ab initio* calculation of structural, electronic and magnetic properties and hyperfine parameters at the Fe sites of pristine  $ZnFe_2O_4$ . *J. Alloys Compd.* **741**, 746-755 (2018).
- [27] B. Aslibeiki, G. Varvaro, D. Peddis y P. Kameli. Particle size, spin wave and surface effects on magnetic properties of  $MgFe_2O_4$  nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **422**, 7-12 (2017).
- [28] R. V. Godbole, P. Rao, P. S. Alegaonkar y S. Bhagwat. Influence of fuel to oxidizer ratio on LPG sensing performance of  $MgFe_2O_4$  nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **161**, 135-141 (2015).
- [29] W. Meng, F. Li, D. G. Evans y X. Duan. Preparation of magnetic material containing  $MgFe_2O_4$  spinel ferrite from a Mg-Fe(III) layered double hydroxide intercalated by hexacyanoferrate(III) ions. *Mater. Chem. Phys.* **86**, 1-4 (2004).
- [30] H. Jiang. Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach: a systematic investigation. *J. Chem. Phys.* **138**, 134115 (2013).
- [31] D. Koller, F. Tran y P. Blaha. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. *Phys. Rev. B* **83**, 195134 (2011).
- [32] A. Janotti y C. van de Walle. LDA+U and hybrid functional calculations for defects in  $ZnO$ ,  $SnO_2$ , and  $TiO_2$ . *Phys. Status Solidi B* **248**, 799-804 (2011).
- [33] P. Agoston, L. Albe, R. Nieminen y M. Puska. Intrinsic n-type behavior in transparent conducting oxides: a comparative hybrid-functional study of  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ , and  $ZnO$ . *Phys. Rev. Lett.* **103**, 245501 (2009).
- [34] Y. Hinuma, H. Hayashi, Y. Kumagai, I. Tanaka y F. Oba. Comparison of approximations in density functional theory calculations: Energetics and structure of binary oxides. *Phys. Rev. B* **96**, 094102 (2017).
- [35] Y. Kang, G. Kang, H. Nahm, S. Cho, Y. Park y S. Han. GW calculations on post-transition-metal oxides. *Phys. Rev. B* **89**, 165130 (2014).
- [36] A. Morales-Garcia, R. Valero y F. Illas. Performance of the  $G_0W_0$  method in predicting the electronic gap of  $TiO_2$  nanoparticles. *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 3746-3753 (2017).
- [37] A. M. Mudarra Navarro, A. V. Gil Rebaza, K. L. Salcedo Rodriguez, J. J. Melo Quintero, C. E. Rodriguez Torres, M. Weissmann y L. A. Errico. Structural, Electronic, and Magnetic Properties and Hyperfine Interactions at the Fe Site of the Spinel  $TiFe_2O_4$ . *Ab initio*, XANES, and Mössbauer Study. *J. Phys. Chem. C* **123**, 21694-21703 (2019).
- [38] F. Tran y P. Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [39] Y. L. Liu, Z. M. Liu, Y. Yang, H. F. Yang, G. L. Shen y R. Q. Yu. Simple synthesis of  $MgFe_2O_4$  nanoparticles as gas sensing material. *Sensor Actuat B-Chem.* **107**, 600-604 (2005).
- [40] G. Schatz y A. Weidinger. *Nuclear Condensed Matter Physics—Nuclear Methods and Applications* (Wiley, Chichester, 1996).
- [41] P. Gütlich, E. Bill y A. X. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011).
- [42] P. Novák y V. Chlan. Contact hyperfine field at Fe nuclei from density functional calculations. *Phys. Rev. B* **81**, 174412 (2010).
- [43] N. Sivakumar, A. Narayanasamy, J. M. Greneche, R. Murugaraj y Y. S. Lee. Electrical and magnetic behavior of nanostructured  $MgFe_2O_4$  spinel ferrite. *J. Alloys Compd.* **504**, 395-402 (2010).
- [44] I. Bergmann, V. Sepelák y K. D. Becker. Preparation of nanoscale  $MgFe_2O_4$  via non-conventional mechanochemical route. *Solid State Ion.* **177**, 1865-1868 (2006).