



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Estudio de primeros principios de propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de óxidos complejos (ferritas) y materiales calcogenuros basados en Te. El rol de los dopantes, defectos y las superficies.

Tesista:

Hugo Harold Medina Chanduví

Director:

Dr. Leonardo Antonio Errico

Codirector:

Dr. Arles Víctor Gil Rebaza

Año:

2023

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Argentina, que me adoptó durante estos cinco años y por ser la nación que me permitió realizar mis estudios de posgrado.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por ser la entidad que me financio en el desarrollo de esta tesis durante el periodo 2018-2023.

A la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y al Instituto de Física La Plata (IFLP), que me acogió en sus instalaciones, donde siempre sentí un ambiente de fraternidad y alegría.

A la Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (UNNOBA) y al equipo de cómputo del IFLP, lugares donde pude desarrollar los cálculos necesarios del presente trabajo.

Con admiración y respeto, a mis directores Dr. Leonardo Antonio Errico y Dr. Arles Víctor Gil Rebaza, quienes me guiaron en el presente trabajo de forma desinteresada.

A mis abuelos, Julia Mercedes López Rodríguez y José Chanduví Risco, con todo el cariño de mi corazón, por hacerme un hombre de bien.

Con mucho aprecio a mi tío José William Chanduví López, quien me oriento en el camino de las ciencias desde un comienzo.

A mi hermano Cristian Chanduví, quien siempre me apoyo y porque siempre será mi mejor amigo.

A mi tío Américo Chanduví López, por quererme como un hijo desde un inicio.

Me gusta andar, pero no sigo el camino
pues lo seguro ya no tiene misterio...
porque si el mundo es redondo no sé qué sigue adelante...

Facundo Cabral (1970)

Índice

Contenido	
INTRODUCCIÓN	1
Referencias	11
CAPÍTULO 1	22
Fundamento teórico	22
1.1. El sólido. Un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo.	22
1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.	23
1.3. Teoría de la Funcional Densidad.	23
1.3.1. Teoremas de Hohenberg – Kohn.	24
1.3.2. Poniendo en práctica DFT. Las ecuaciones de Kohn-Sham (KS).	25
1.4. Funcionales de intercambio – correlación (XC).	27
1.5. DFT + U.	29
1.6. Solución de las Ecuaciones de Kohn-Sham.	30
1.7. El método FP-LAPW+LO.	32
1.8. Método de pseudopotenciales y ondas planas.	37
1.9. Parámetros hiperfinos.	39
1.9.1. El corrimiento isomérico (IS).	39
1.9.2. El desdoblamiento Cuadrupolar (QS).	40
1.9.3. El campo hiperfino (B_{HF}).	40
1.10. Referencias.	41
CAPÍTULO 2	48
Metodología.	48
2.1. El modelo de supercelda para estudiar defectos, desorden y superficies.	48
2.2. Los sistemas en estudio. Ferritas (MFe_2O_4).	52
2.3. Ferritas (MFe_2O_4). Detalles de los cálculos. Del volumen a la superficie.	55
2.4. Calcogenuros.	60
2.5. El sistema $Sb_{70}Te_{30}$ puro y dopado con Sn, $(Sb_{0,70}Te_{0,30})_{100-m}Sn_m$. Estructura y metodología computacional.	61
2.6. El sistema $SnSb_2Te_4$. Estructura y metodología computacional.	63
2.7. Referencias	65
CAPÍTULO 3	72
Sistema $ZnFe_2O_4$. Volumen y superficie.	72
3.2. Superficie (001) de $ZnFe_2O_4$. Reconstrucción superficial.	75
3.3. Energía superficial y terminación más estable.	77
3.4. Energía superficial. Una aproximación diferente al problema.	79

3.5. Un comentario sobre la convergencia en el cálculo de la energía superficial.....	81
3.6. Momentos magnéticos.....	81
3.7. Grado de inversión superficial de $ZnFe_2O_4$	83
3.8. Referencias.....	92
CAPÍTULO 4.....	97
Sistema $MgFe_2O_4$. Volumen y superficie.....	97
4.1. Estado fundamental, estructural y magnético de $MgFe_2O_4$ en volumen.....	98
4.2. Grado de inversión.....	104
4.3. Estructura electrónica.....	105
4.4. Parámetros hiperfinos en sitios Fe.....	109
4.6. La Superficie (001) de $MgFe_2O_4$. Reconstrucción superficial y estabilidad.....	112
4.7. Momentos magnéticos.....	115
4.8. Grado de inversión superficial.....	116
4.9. Interacciones hiperfinas en sitios Fe.....	119
4.10. Referencias.....	120
CAPÍTULO 5.....	124
Fe_3O_4. La transición de Verwey y el rol de las simetrías. Del volumen a la superficie.....	124
5.1. Fe_3O_4 volumétrica. El rol de las simetrías y la transición de Verwey.....	125
5.2. La superficie (001) de Fe_3O_4	134
5.3. Referencias.....	137
CAPÍTULO 6.....	140
Calcogenuros I. Propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de $Sb_{0,70}Te_{0,30}$ puro y dopado con Sn. El rol del dopante.....	140
6.1. El Sistema $Sb_{0,70}Te_{0,30}$	140
6.2. Propiedades vibracionales de $Sb_{0,70}Te_{0,30}$. Espectroscopía Raman y DFPT.....	142
6.3. El Sistema Dopado, $(Sb_{0,7}Te_{0,3})_{100-x}Sn_x$ ($x=0; 2,5; 5,0; 7,5$). Sitios de Sustitución y Propiedades Estructurales.....	144
6.4. Propiedades hiperfinas en sitios Sn de $(Sb_{0,7}Te_{0,3})_{100-x}Sn_x$ ($x=0; 2,5; 5,0; 7,5$).....	146
6.5. Estructura electrónica y banda prohibida.....	148
6.6. Referencias.....	152
CAPÍTULO 7.....	156
Calcogenuros II. Propiedades estructurales, electrónicas e hiperfinas de $SnSb_2Te_4$.....	156
7.1. Resultados DFT. Propiedades estructurales.....	156
7.2. Parámetros hiperfinos en sitios Sn, estructura electrónica y el rol de la oxidación.....	158
7.3. Referencias.....	162
CAPÍTULO 8.....	164
Conclusiones.....	164
APÉNDICE.....	169
A. Parámetros de red de las ferritas estudiadas reportados en la literatura.....	169

<i>MgFe₂O₄</i>	169
<i>Fe₃O₄</i>	171
B. Saturación magnética, parámetros hiperfinos y grado de inversión de las ferritas estudiadas reportados en la literatura.	173
<i>MgFe₂O₄</i>	173
<i>Fe₃O₄</i>	174
C. Referencias	175

INTRODUCCIÓN.

La historia de la civilización, desde sus orígenes hasta nuestros días, es en gran medida la historia del mejoramiento de los medios materiales de vida. En este contexto, un papel central lo constituye el esfuerzo por producir materiales con mejores prestaciones y propiedades específicas para su uso en construcción, ingeniería, electrónica, etc. No es casualidad entonces que las distintas etapas de la civilización se designen en función de los materiales utilizados prioritariamente por el hombre durante ciertos períodos. Así, encontramos la Edad de Piedra (hasta 2.000 A.C.), seguida por la Edad del Bronce (2.000 a 700 A.C.) y la Edad del Hierro (700 A.C a 100 D.C.). A esto podríamos agregar la moderna Edad del Acero, que data de mediados del siglo XIX, y en la actualidad la Edad de los Semiconductores, a partir de la aplicación de estos materiales en microelectrónica desde la década de 1960. Este proceso de búsqueda de materiales con determinadas propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas u ópticas, por nombrar algunas, ha transitado desde una etapa inicial donde se hacía uso del material encontrado en su estado natural, hasta una etapa actual de procesamiento y elaboración mediante técnicas muy sofisticadas, que se sustentan en el conocimiento y estudio sistemático tanto en el plano experimental como teórico.

Naturalmente, en épocas remotas el interés principal del hombre era satisfacer sus requerimientos materiales inmediatos, por lo cual, no había una etapa de diseño de materiales (al menos tal como hoy la conocemos), se tomaba los materiales tal como se los encontraba en la naturaleza. Una aplicación directa. Sin embargo, muy pronto se descubrió (empíricamente) que estos materiales podían ser modificados y adaptados a las necesidades. Se aprendió que el fuego podía convertir arcilla en cerámica, minerales en metales, arena en vidrio. Se descubrió que el hierro, al ser calentado y rápidamente enfriado aumentaba su dureza (procedimiento que se utiliza aun hoy en día para obtener aleaciones, sobre todo de aluminio, de alta dureza). Todo esto permitió desarrollar un variado conjunto de materiales con los cuales se podía fabricar utensilios, armas, herramientas e incluso elementos decorativos. Posteriormente vino un desarrollo más sistemático. Se aprendió a distinguir elementos y a combinarlos entre sí para producir nuevos materiales con mejores propiedades. Esto permitió obtener reglas empíricas de mezclas y métodos de producción, muchos de los cuales son usados hasta el día de hoy, y sirvieron como base para desarrollar las teorías científicas en el campo de la Física y de la Química que constituyen los pilares fundamentales de la actual ciencia de los materiales. Este avance no fue rápido. Recién en el siglo XVII Robert Boyle desarrolló el concepto moderno de elemento químico. A partir de la publicación de la primera tabla periódica de los elementos en 1869 por Dmitri Mendeléyev, el descubrimiento de los rayos X realizado por Wilhem Roentgen a fines del siglo XIX (1895) y las aplicaciones realizadas por Bragg y von Laue entre 1912 y 1915 sobre la estructura cristalina, la Ciencia de Materiales comenzó a establecerse como tal.

La búsqueda y desarrollo de nuevos materiales con propiedades físicas superiores a las ya conocidas, tomó aún más preponderancia para el desarrollo de nuestra sociedad desde mediados del siglo XX. Las demandas de nuevos materiales aumentaron y solo los materiales de alta tecnología podían cumplir los nuevos requisitos: más resistentes, más fuertes, más livianos, o presentar nuevas propiedades eléctricas, electrónicas, ópticas o magnéticas para su aplicación tecnológica en

diferentes campos. Estos requisitos han dado lugar a un impresionante desarrollo de materiales: cerámicas, metales, semiconductores, polímeros, materiales compuestos, superconductores, entre otros.

Es sabido que los defectos estructurales juegan un papel fundamental en el origen de las diferentes propiedades físicas de los materiales. A modo de ejemplo, el dopaje o la generación de defectos (bajo condiciones controladas) puede cambiar el volumen de la celda unidad, inducir deformaciones o romper la simetría cristalina y alterar la estructura electrónica y las propiedades magnéticas del material prístino, dando lugar a nuevas funcionalidades [McCluskey 2012, Dierolf 2016, Ohno 1998, Gregg 2007, Ohno 2016, Bilovol 2020, Esquenazi 2020]. Queda claro entonces que la comprensión de la relación defectos-propiedades y la capacidad de predecir dichas propiedades con precisión es fundamental para el desarrollo de nuevos materiales [Ohno 1998, Gregg 2007, Ohno 2016]. Por esta razón, los métodos computacionales se han convertido en una herramienta cada vez más útil en Ciencia de los Materiales.

Actualmente es posible plantearse y resolver en forma científica el problema de diseñar, elaborar y construir un material con características específicas y se pueden predecir computacionalmente diversas propiedades (electrónicas, vibracionales, ópticas, magnéticas, químicas, etc.) de sólidos y moléculas, y estudiar diferentes tipos de procesos. Además, el modelado computacional encuentra un lugar prominente junto a las investigaciones experimentales, ya que muchas de las modernas técnicas desarrolladas en laboratorios requieren de simulaciones computacionales a fin de interpretar, complementar, avalar o incluso refutar los resultados experimentales.

Entre el universo de materiales, los óxidos exhiben propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas únicas y poseen un potencial excepcional como materiales base en una amplia gama de aplicaciones industriales y tecnológicas en campos como la electrónica, la optoelectrónica y la biología [Minami 2005, Fritsh 2010, Caffrey 2013].

Dentro del grupo de óxidos complejos, las espinelas comprenden un grupo muy importante de compuestos, con una amplia variedad de propiedades electrónicas y magnéticas [Johnston 1976, McCallum 1976, Masahiko 2004, Szytula 2004], lo que hace que sean materiales de amplio interés en diferentes campos de aplicación tecnológica [Chao Jin 2014, Kajiwara 2010, Rodríguez Torres 2011, Johnston 1976, McCallum 1976, Vandenberghe 2013, Niyafar 2014], por ejemplo, en dispositivos de almacenamiento magnético [Ohno 2016]. La fórmula general de las espinelas es MX_2O_4 y su estructura está relacionada con la del mineral MgAl_2O_4 del cual el grupo toma el nombre. Las espinelas cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras con empaquetamiento compacto 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). Se pueden distinguir dos tipos básicos de espinelas, las normales y las invertidas. En el primer caso, iones M^{2+} ocupan el sitio A y X^{3+} el sitio B. En el caso de las espinelas invertidas los iones M^{2+} y X^{3+} ocupan los sitios B en igual proporción y se describen por la fórmula $(\text{X}^{3+})[\text{M}^{2+}\text{X}^{3+}]\text{O}_4$. Existen también casos de inversión catiónica parcial. En esos casos la fórmula estructural de las espinelas se escribe $(\text{M}^{2+}_{1-\delta}\text{X}^{3+}_{\delta})[\text{M}^{2+}_{\delta}\text{X}^{3+}_{2-\delta}]\text{O}_4$ donde los paréntesis y los corchetes representan los sitios A y B y δ representa el grado de inversión [Smit 1959].

En particular, las ferritas (MFe_2O_4) son una importante e interesante clase de óxidos magnéticos y una de las familias de materiales magnéticos más ampliamente estudiadas. Debido a sus características electrónicas (semiconductores con una banda

prohibida del orden de 2 eV a bajas temperaturas) y sus excelentes propiedades físicas y químicas, las ferritas han alcanzado una posición de importancia en ingeniería y son ampliamente utilizadas como materiales magnéticos [Martin 2004] en diversas aplicaciones tecnológicas, tales como circuitos de radiofrecuencia de alta y muy alta frecuencia, núcleos de transformadores, dispositivos de almacenamiento de datos, filtros de ruido electrónico, cabezales de lectura/escritura de alta velocidad, sensores magnéticos, imágenes en color, comunicaciones, biomedicina, equipos de audio y video [Niyafar 2014], dispositivos de microondas, de grabación magnética y magnetoóptica, y de almacenamiento masivo de información [Pandey 2015, Chao 2014, Jinhuan 2016], y como sensores de gases [Zhou 2015], en fotocatalisis [Qiu 2004], celdas solares [Habibi 2013] y baterías de litio [Yue 2015]. Más recientemente, las ferritas han surgido como una alternativa muy interesante dentro del conjunto de materiales estudiados para su posible aplicación en espintrónica [Chao 2014, Ohno 1999, Hammar 1999, Kajiwara 2010, Rodriguez 2011].

Las diversas propiedades físicas de las ferritas dependen de su microestructura, porosidad, tamaño de grano y orden químico. Adicionalmente, dichas propiedades están fuertemente relacionadas con la distribución de los cationes en los sitios de la estructura (grado de inversión) y a la presencia de defectos. En este punto radica la importancia de estos óxidos desde el punto de vista de ciencia básica y su amplia gama de aplicaciones: la posibilidad de generar cambios en la distribución de cationes en los sitios de la estructura o formar defectos en función del método de crecimiento de la muestra conduce a cambios en las propiedades físicas de las mismas. Entre los métodos de preparación y crecimiento de las muestras más empleados podemos citar reacción en fase sólida [Angappan 2012], crecimiento hidrotermal [Kurian 2017], sol-gel [Araujo 2021], co-precipitación [Meng 2004], molienda de alta energía [Sepelak 2003], entre otras. Avances en las técnicas de síntesis, como la ablación por láser pulsado y la pulverización catódica (sputtering) han permitido obtener nuevos sistemas al controlar diferentes condiciones de crecimiento, mejorando aspectos como el crecimiento epitaxial, estequiometría, y la posibilidad de crecer sistemas multicapas (heteroestructuras) que, al combinar sistemas con diferentes propiedades, aumentan sus áreas de aplicación [Ramesh 2013]. Un ejemplo es el trabajo de Suzuki *et al.* [Suzuki 1996], donde se estudiaron los fenómenos asociados al crecimiento de multicapas de $(\text{Mn}_{0.46}\text{Zn}_{0.54})\text{Fe}_2\text{O}_4$ y CoFe_2O_4 , observando acoplamiento vía interacciones de intercambio entre las capas, predichas por la teoría micromagnética, con temperaturas de Curie por encima de 300K, haciendo viable su aplicación tecnológica.

Desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas, las ferritas pueden exhibir diferentes comportamientos: paramagnético, ferrimagnético, antiferrimagnético, ferromagnético, vidrio de espín o frustración [Melo 2018, Salcedo 2017]. Esta diversidad de comportamientos y respuestas magnéticas depende, además de la naturaleza de los cationes (magnéticos o no magnéticos) y de la distribución de cationes en las dos subredes, hecho que puede explicarse a partir del mecanismo de interacción magnética en estos sistemas. En las ferritas, al igual que en la mayoría de los óxidos de Fe, la interacción de súper-intercambio es la responsable del orden magnético de largo alcance. El súper-intercambio es un tipo de interacción de intercambio indirecto de largo alcance entre iones magnéticos mediados por un ion no magnético. La magnitud de la interacción de súper-intercambio depende fuertemente del ángulo de enlace entre los iones involucrados. Si el ángulo formado por los iones es próximo a

180°, la interacción es fuerte y antiferromagnética. Por el contrario, ángulos del orden de 90° implican una interacción débil, que puede ser ferromagnética o antiferromagnética. Como ya se mencionó, en las ferritas, el Fe puede ocupar sitios A (tetraédricos) o sitios B (octaédricos). En estas condiciones, la interacción de súper-intercambio entre dos iones con momento magnético neto en sitios A y B mediada por los oxígenos (A-O-B, ángulo de enlace del orden de 180°) es intensa y negativa, mientras que entre iones en sitio A (A-O-A) o entre sitios B (B-O-B) es de menor intensidad con respecto a la interacción A-O-B [Kurt 1999, Suzuki 2001]. Por este motivo, en el caso de ferritas y que el catión M sea no magnético, la interacción entre los sitios A y B (J_{AB}) es mucho más fuerte que la interacción entre los sitios B (J_{BB}) o entre los sitios A (J_{AA}). Es decir, $J_{AB} \gg J_{AA} \gg J_{BB}$ [Hakim 2011]. Cuando la concentración de iones magnéticos (Fe) en el sitio A es muy baja (o nula, como es el caso de una ferrita normal), aparece el desorden magnético y la frustración, dando lugar a comportamientos como el mencionado vidrio de espín. Las propiedades magnéticas son muy susceptibles entonces a cambios en la simetría (originados por defectos estructurales o impurezas) o a la inversión catiónica. Un grado muy pequeño de inversión (aún por debajo del límite de detección en los experimentos) o una concentración muy baja de defectos podría dar lugar a fuertes cambios en las interacciones entre átomos de Fe y por ende al comportamiento magnético [Hakim 2011].

A modo de ejemplo de lo hasta aquí discutido, veamos el caso de la ferrita de Zn (ZnFe_2O_4) volumétrica. Más allá que la fase de equilibrio de ZnFe_2O_4 sea la estructura normal (Zn^{2+} en sitios A y Fe^{3+} en sitios B), dependiendo del método y condiciones de crecimiento de la muestra se pueden producir diferentes grados de inversión (desorden) en ZnFe_2O_4 [Nakashima 2012]. En otras palabras, las técnicas de crecimiento fuera del equilibrio como el molido mecánico, la co-precipitación, el enfriamiento rápido, la deposición por láser pulsada, pueden inducir fases meta-estables de ZnFe_2O_4 con un arreglo desordenado de iones Zn y Fe en los sitios A y B, y dependiendo del grado de inversión, las propiedades electrónicas y magnéticas de ZnFe_2O_4 pueden cambiar significativamente. De esta forma, se puede incrementar el momento magnético, favorecer el alineamiento ferromagnético a altas temperaturas, obtener comportamientos tipo vidrio de espín, y obtener aglomeraciones de vidrio de espín [Tristan 2005, Harikrishnan 2015, Hautier 2012, Katsuhisa 1998, Youhei 2001]. El conjunto de resultados experimentales muestra que una de las posibles causas del ferromagnetismo en ZnFe_2O_4 (y otros óxidos) se origina en defectos como la inversión catiónica y la concentración y la distribución inhomogénea de vacancias de oxígeno, las cuales pueden estar, en una cierta región del material en una cantidad lo suficientemente elevada como para dar lugar a dicho acoplamiento [Yoon 2006, Coey 2010], evidenciando que el ferromagnetismo en estos sistemas es un fenómeno complejo que involucra la interacción entre vacancias de oxígeno, defectos, interfaces y bordes de grano y eventuales impurezas dopantes [Coey 2010]. La relación entre la respuesta magnética y los cambios en las propiedades electrónicas y estructurales en función del tipo y concentración de defectos es aún un tema abierto.

Desde el punto de vista experimental, técnicas de caracterización hiperfina (como la espectroscopía Mössbauer, EM), la espectroscopia de absorción de rayos X, la espectroscopía Raman y las técnicas magnetométricas, son herramientas de gran utilidad para entender el origen de las diversas propiedades magnéticas de las ferritas y su relación respecto a cambios estructurales. Estas espectroscopías permiten obtener

información del entorno estructural de un átomo específico, convirtiéndose en una de las herramientas que permiten en principio dilucidar la relación entre el cambio de las propiedades magnéticas y los cambios estructurales en la muestra [Ramesh 2013, Suzuki 1996]. La EM permite determinar el entorno local de los átomos de hierro a partir de la determinación de parámetros hiperfinos como el corrimiento isométrico, el desdoblamiento cuadrupolar y el campo hiperfino [Ould Fella 2013, Melo 2016]. La espectroscopia Raman acoplada a la microscopía confocal permite estudiar muestras de diferente dimensionalidad. Adicionalmente se ha encontrado que esta técnica es útil a la hora de conocer la relación orden/desorden catiónico en espinelas dopadas con metales de transición [Chandramohan 2011]. El empleo conjunto de técnicas experimentales que brindan diferentes tipos de información, en combinación con modelos teóricos realistas (entendiendo por modelos realistas aquellos en los cuales la estructura del sistema en estudio, perturbada por la presencia del defecto estructural o electrónico o de las superficies, es tenida en cuenta sin hipótesis arbitrarias o parámetros correctivos), permite obtener información completa sobre el sistema en estudio [Ould Fella 2013, Stewart 2007], pudiéndose así entender la relación entre propiedades magnéticas y el tipo de defecto.

Cuando se reducen las dimensiones, como en el caso de muestras de ZnFe_2O_4 en forma de películas delgadas o nanopartículas, los sistemas resultantes presentan ordenamiento ferrimagnético a temperatura ambiente [Jesus 2014, Pandey 2015]. Este comportamiento ferrimagnético fue atribuido inicialmente a la inversión catiónica [Ramallo 2007]. Stewart *et al.* [Stewart 2007] demostraron mediante espectroscopía XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, por sus siglas en inglés) que nanopartículas de entre 6 y 13 nm de diámetro que presentan respuesta ferrimagnética a temperatura ambiente tienen un cierto grado de inversión catiónica. Un análisis mediante medidas de dicroísmo circular magnético (XMCD) y EM determinó que la inversión catiónica (y no necesariamente los efectos de tamaño) es el factor que modifica el orden magnético de largo alcance e incrementa el momento magnético del sistema. Similarmente, Nakashima *et al.* [Nakashima 2007] analizaron los efectos de la inversión catiónica en los espectros XANES, en el borde *K* del zinc y del hierro, en películas de ZnF_2O_4 depositadas por “*sputtering*”. A partir de la comparación de estos resultados experimentales con cálculos de primeros principios, corroboraron la presencia de iones de Zn en sitios B e infirieron la presencia de Fe en sitios A. Además, mediante sucesivos tratamientos térmicos observaron que el grado de inversión decrecía mientras que las propiedades magnéticas cambiaban de un comportamiento tipo vidrio de espín a uno antiferromagnético (cómo el de la ferrita normal). Este efecto fue asociado al tipo de interacción que domina (A-O-A, A-O-B, A-O-A) según el grado de inversión. Finalmente, Rodríguez Torres *et al.* [Rodríguez 2011] estudiaron como la variación de la presión de oxígeno durante el proceso de crecimiento de películas delgadas de ZnFe_2O_4 modifica la respuesta magnética del sistema, relacionando este cambio a la presencia de defectos de red (vacancias de oxígeno). En un trabajo posterior, probaron la relevancia de las vacancias de oxígeno en la formación de acoplamiento ferromagnético local entre los iones en posiciones octaédricas de ZnF_2O_4 [Rodríguez 2014]. En resumen, las variables que determinan uno u otro comportamiento no estaban claras, como tampoco el peso o la coexistencia entre ellas. Posteriormente, J. Quintero *et al.* demostraron mediante modelos de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional Densidad que, en el caso de sistemas volumétricos, la presencia

de vacancias de oxígeno favorece la inversión catiónica, y que esta inversión es la que da lugar al comportamiento ferrimagnético del sistema [Melo 2018]. Este estudio teórico no se extendió en su momento al caso de películas delgadas, por lo cual los efectos superficiales no se encuentran tan ampliamente estudiados como en el caso de sistemas volumétricos. Debido a que en las ferritas las interacciones de intercambio están mediadas por los átomos de oxígeno, el estudio de los efectos de superficie toma importancia en la medida en que aparecen los efectos de rupturas de enlaces y la modificación en la coordinación de los átomos.

En el caso de las ferritas, el problema presenta tres variables fundamentales: el grado de inversión catiónico, la distribución de cationes en los sitios A y B de la estructura (para el caso de grados de inversión distintos de cero, la estructura normal) y la configuración magnética. Por lo tanto, hemos realizado cálculos en función de estas tres variables. Para determinar la distribución y el ordenamiento de espín de menor energía para cada grado de inversión entre 0 y 1, se consideraron diferentes distribuciones de los cationes en los sitios estructurales y distintas configuraciones ferrimagnéticas y antiferromagnéticas, evaluando la energía de cada estructura para encontrar cual es la de menor energía. Para considerar distribuciones y configuraciones magnéticas de baja simetría se redujo la simetría de la estructura espinela, lo que llevó a emplear celdas de 56 átomos. A partir de la estructura electrónica del sistema en estudio se determinaron la estructura de bandas, densidad de estados, ancho de la banda prohibida, las propiedades hiperfinas en los sitios Fe (gradientes de campo eléctrico, corrimientos isoméricos, campos hiperfinos) con la metodología descrita en [Melo 2018]. Los resultados obtenidos se compararon con datos experimentales y teóricos reportados en la bibliografía. Discutiremos también el rol fundamental que juegan las simetrías en las propiedades de ferritas, mostrando como en el caso de la magnetita (ferrita de Fe, Fe_3O_4) la ruptura de las simetrías permite describir la transición de Verwey [Mitra 2014].

Para el estudio de superficies, empleamos el método de *slabs* (ver, por ejemplo, Salcedo Rodríguez 2020), estudiando en profundidad el espesor del *slab* como el vacío necesario para evitar interacciones espurias entre las caras del *slab* y entre *slabs* vecinos. Discutiremos como depende el grado de inversión y la respuesta magnética cuando se reducen las dimensiones del volumen a películas delgadas. En todos los casos, analizaremos los cambios en la estructura, la densidad electrónica y la configuración magnética originados por la presencia de la superficie. En particular, la relación entre los cambios en las propiedades electrónicas y magnéticas de los sistemas en estudio en función del grado de inversión y la presencia de la superficie es un tema abierto al que pretende aportar la presente tesis, considerando una metodología para el estudio de estos óxidos magnéticos complejos en volumen, superficie y, a futuro, intercaras.

Otro tipo de sistema que ha recibido mucha atención tanto desde el punto de vista básico como aplicado, son los sistemas calcogenuros, materiales que contienen un átomo del grupo VI de la tabla periódica, principalmente S, Se, o Te, entre sus componentes. Estos materiales son sistemas muy versátiles que pueden encontrar aplicación en diferentes campos tecnológicos. Si bien los sistemas volumétricos son interesantes de por sí, cuando se reducen las dimensiones y se presentan en forma de películas delgadas, se vuelven particularmente atractivos debido a sus inusuales propiedades, dando lugar a una amplia gama de aplicaciones: materiales con memoria de cambio de fase (PCM Phase Change Memory, por sus siglas en inglés) [Wutting 2007,

Raoux 2010, Bilovol 2016, Bilovol 2017, Rocca 2019, Barbon 2019, Bilovol 2019, Bilovol 2020] y termoeléctricos (TE) [Schneider 2010, Ma 2012, Lee 2014, Xi 2018, Cagnoni 2018, Yu 2020], aislantes topológicos [Hasan 2010, Qi 2011, Ando 2013] y superconductores [Si 2016, Johnston 2010].

Veamos dos de las aplicaciones mencionadas, los materiales TE y los PCM. Como es bien sabido, buena parte de las tecnologías actuales para la producción de energía dependen de combustibles fósiles, que no son renovables y tienen un impacto negativo en el medio ambiente. Así mismo, la demanda mundial de energía aumenta día a día y, a pesar de que existen fuentes alternativas renovables y sustentables, están lejos de competir adecuadamente con las convencionales. En este marco, los materiales TE ofrecen una solución sencilla y amigable con el medio ambiente para la conversión directa de calor a electricidad. Un dispositivo termoeléctrico puede convertir directamente en electricidad el calor emanando por una fuente (el Sol, radioisótopos, automóviles, sectores industriales, o incluso el cuerpo humano). En sentido inverso, la electricidad también puede alimentar un dispositivo TE para que funcione como una bomba de calor de estado sólido para refrigeración localizada. Los dispositivos TE están libres de partes móviles y son aptos para la miniaturización, son silenciosos y no emiten gases.

Por otra parte, la actual era de “*big data*” requiere el procesamiento en tiempo real de muy grandes cantidades de información, empujando así el desarrollo de nuevas tecnologías informáticas. En este marco, los materiales PCM son los candidatos más prometedores para su aplicación en tecnologías emergentes para la fabricación de memorias no volátiles que cumplan con los requisitos de ser rápidas, escalables y de bajo consumo de energía [Lotnyk 2019, Xian-Bin 2018, Noe 2018]. Lo que hace que las aleaciones PCM, crecidas en forma de películas delgadas, sean realmente valiosas para aplicaciones en memorias no volátiles es que presentan transformaciones de fase (*switching*) muy rápidas y reversibles entre un estado cristalino y uno amorfo con propiedades ópticas y eléctricas muy diferentes [Wuttig 2007, Liu 2017]. La fase amorfa se caracteriza por una alta resistividad eléctrica y la fase cristalina por una resistividad mucho menor. La conductividad eléctrica de este tipo de materiales puede cambiar en un factor de 10^7 cuando se transforma de la fase amorfa a la cristalina [Cheng 2007, Li 2018].

Dentro del conjunto de materiales con potencial aplicación en PCM [Cheng 2007, Li 2018, Seo 2010, Wei 2011, Ding 2014, Wang 2012, Wang 2015], el sistema Ge-Sb-Te con la composición $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) ha concentrado buena parte del interés científico y, debido a la no volatilidad y alta estabilidad de ambas fases, se han utilizado en aplicaciones como medios de grabación óptica durante años. Las películas delgadas de GST presentan una fase cúbica metaestable intermedia desde la cual se produce la transición reversible de alta frecuencia amorfo-cristalina que se aprovecha como principal mecanismo PCM. En este proceso, la temperatura de cristalización, T_c , juega un rol crítico. Esta temperatura para el caso de la aleación GST está en el rango 100 - 150 °C y su punto de fusión es de unos 600 °C.

El dopaje controlado de los materiales calcogenuros en general y de la aleación GST en particular, con impurezas metálicas como Al, Cu, Ag o Sn puede mejorar el rendimiento de las memorias PCM. Por ejemplo, la adición de Sn en $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ aumenta la velocidad de transformación de fase [Xu 2012]. Por lo tanto, un paso necesario para diseñar materiales con mejores propiedades para sus aplicaciones es estudiar y conocer

la estructura de diferentes aleaciones de estos sistemas y determinar el papel que juegan y como afectan las impurezas las propiedades de las mismas [Wuttig 2007, Raoux 2009]. Así mismo, el conocimiento de la geometría de coordinación de los elementos constitutivos del material es un factor clave a la hora de comprender la transición de fase amorfa a cristalina y las propiedades de interés de estos sistemas.

Así como la velocidad de transformación puede modificarse vía dopaje controlado, la temperatura de cristalización de la aleación GST puede cambiar en función de la presencia de impurezas como O, N o C [Zhou 2014, Kim 2011, Jeong 2001]. Es por esto que los dispositivos basados en este tipo de materiales pueden ser afectados significativamente por la presencia de estas impurezas, ya sea mejorando o empeorando su desempeño. Por ejemplo, en el caso de películas de Ge-Te expuestas al aire, la cristalización se produce a una temperatura mucho más baja que en el caso de películas no expuestas a la atmósfera ($\Delta T = 50\text{ }^\circ\text{C}$), mientras que para las películas de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\Delta T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ debido al proceso de oxidación [Golovchak 2015]. Agati *et al.* Estudiaron aleaciones GST ricas en Ge, encontrando una composición reducida de Ge, Sb y Te en la región superficial y que el oxígeno se difunde en prácticamente todo el espesor de la película de 100 nm [Agati 2020]. Estos procesos de oxidación no requieren largos períodos de tiempo. Unos pocos minutos son suficientes para que el efecto sea observable.

La búsqueda de nuevos materiales calcogenuros y composiciones con propiedades mejoradas, respecto a las existentes, está en continuo desarrollo. Algunos de los sistemas más destacados y con mayor potencialidad para su aplicación en el campo de las PCM son las estructuras $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m(\text{Sb}_2)_n$, las cuales consisten en capas tipo Sb_2 y Sb_2Te_3 apiladas en la dirección (001). Dependiendo del número total de capas (y la sucesión relativa de las mismas), se suelen formar estructuras con grupo espacial $P-3m$ (Sb_2Te , SbTe) o $R-3m$ (Sb_2Te_3 , Sb_8Te_3 , Sb_4Te_3). Entre los estudios de estos compuestos para su posible aplicación como materiales para PCMs podemos citar a Song *et al.*, quienes reportaron un estudio de la transición a superconductor inducida por presión a temperaturas extremadamente bajas [Song 2020]. Sans *et al.* publicaron estudios en función de la presión en la fase trigonal de SnSb_2Te_4 en muestras en forma de polvo [Sans 2020]. Finalmente, Wu *et al.* [Wu 2020] estudiaron nanodots de SnSb_2Te_4 en fase trigonal (un aislante topológico). Dentro de esta familia de calcogenuros, en los últimos años se ha dedicado cada vez más atención a la aleación SnSb_2Te_4 (SST). En forma similar al GST, el sistema SST dopado con Sn presenta una fase cúbica metaestable cuando se produce la transición amorfo-cristalina y una T_c adecuada para su aplicación en dispositivos PCM [Bilovol 2020]. Sin embargo, el sistema SST no ha sido tan ampliamente estudiado como el GST y aún persisten cuestiones abiertas. Para dilucidar las propiedades de las películas delgadas de SST se requiere una comprensión detallada de su composición química y de su estructura, particularmente el sitio que ocupa el Sn y el rol que juegan las impurezas (controladas o no) en esta aleación. Otro punto que se debe estudiar es la posible formación de vacancias, tanto de Sb como de Te y el rol de la oxidación. De esta forma, la presencia de impurezas y vacancias genera un desorden estructural que se debe considerar para determinar la relación propiedades – estructura y composición y así poder diseñar aleaciones con la mejor respuesta posible para su aplicación.

Uno de los desafíos para la caracterización estructural de SST es la proximidad en la tabla periódica del Sn, Sb y Te, lo cual es un problema para la técnica de difracción

de rayos X (DRX) convencional. Para resolver la estructura y el sitio que ocupa el Sn en muestras monocristalinas de SnSb_2Te_4 , Oeckler *et al.* [Oeckler 2011] realizaron estudios de difracción de rayos X resonante, técnica que requiere el uso de radiación sincrotrónica. Una alternativa para el estudio de SST es aplicar técnicas como Espectroscopía Mössbauer (aprovechando que uno de los isótopos del Sn, el ^{119}Sn , es una de las sondas más comúnmente empleada en esta técnica) junto con otras técnicas complementarias de caracterización con Espectroscopía Raman, DRX, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (Photoelectron Spectroscopy, XPS) y difracción de rayos X rasantes (GIXRD) en combinación con cálculos de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional Densidad a fin de complementar y extraer toda la información que los experimentos contienen.

Como podemos ver, hay una característica en común en ambos tipos de sistemas en estudio: el desorden. Estructural y de espín en el caso de las ferritas. Estructural en el caso del sistema SST. Y ese es el punto a tratar en esta Tesis: describir y entender en profundidad las propiedades estructurales y electrónicas de ambos sistemas y, para el caso de las ferritas, las propiedades y el orden magnético del estado fundamental y cómo estas propiedades son afectadas por desorden introducido por los defectos y las superficies (esto último para el caso de las ferritas).

En el caso de los sistemas basados en Te, en esta Tesis nos centramos en aleaciones Sb-Te dopadas con Sn. Como ya hemos dicho, uno de los mayores desafíos para la caracterización estructural de tales materiales es la vecindad de Sn, Sb y Te en la tabla periódica, lo que implica un problema en DRX convencional. Por eso hemos optado por una estrategia basada en métodos DFT y la espectroscopia Mössbauer con ^{119}Sn como sonda (^{119}Sn -ME). En particular, se estudiaron aleaciones $(\text{Sb}_{0.70}\text{Te}_{0.30})_{100-x}\text{Sn}_x$, con $x = 0, 2.5, 5.0$ y 7.5 at. %. Se empleó DFT para determinar la localización de las impurezas Sn.

Desde el punto de vista teórico estudiamos los sistemas Sb-Te puros y dopados empleando los métodos de ondas planas y pseudopotenciales (PP-PW) en su implementación Quantum Espresso (QE) y Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW+LO) en su implementación Wien2K. El QE se empleó para determinar la estabilidad de fases, propiedades estructurales (parámetros de red, distancias de enlace, localización y distribución de impurezas en el sistema en estudio) y la estructura que adopta la aleación teniendo en cuenta las distorsiones estructurales inducidas por la impureza y las propiedades elásticas y vibracionales. Conocida la estructura de equilibrio, las mismas se “trasladaron” al FP-LAPW+LO para estudiar las propiedades electrónicas e hiperfinas (gradientes de campo eléctrico, corrimientos isómeros, campos hiperfinos) en sitios Sn para los compuestos en estudio, a fin de comparar con los resultados obtenidos en los experimentos ^{119}Sn -ME.

La dilución de la impureza se simuló mediante súper-celdas de tamaño tal que reproduzcan las concentraciones y estequiometrías experimentales. En los casos en que se introdujeron dos o más impurezas, estudiamos la distribución de éstas a fin de encontrar la configuración de mínima energía.

Los resultados obtenidos nos han permitido determinar el estado fundamental de $(\text{Sb}_{0.70}\text{Te}_{0.30})_{100-x}\text{Sn}_x$ y demostrar que el Sn sustituye átomos de Sb de la red-huésped. Además, se encontró que el sistema $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ cristaliza en una estructura tetragonal (grupo espacial $P-3m1$). Desde el punto de vista teórico, la comparación de los

resultados Raman con las frecuencias de los fonones predicho por DFT nos ha permitido confirmar que el sistema no dopado presenta una estructura $P-3m1$ y además identificar los modos vibracionales. El dopaje con Sn distorsiona la estructura, dando lugar a una que puede ser descrita por la estructura $C2/m$, para todas las concentraciones de Sn. Experimentalmente se han reportado la propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de la transición amorfo-cristalina de estos sistemas $(Sb_{0.70}Te_{0.30})_{100-x}Sn_x$ con las mismas concentraciones de Sn que las aleaciones, pero ahora en forma de películas delgadas. Estas películas (obtenidas por deposición laser pulsada, PLD por sus siglas en inglés) fueron caracterizadas por DRX y espectroscopía Raman y métodos de primeros principios [Bilovol 2019]. El resultado más relevante es que las películas delgadas presentan las mismas estructuras cristalinas que los polvos.

Finalmente, desde el punto de vista de la estructura electrónica de estos sistemas SST dopados con Sn, los cálculos predicen que la estructura no dopada presenta un carácter semiconductor con una banda prohibida (gap) del orden de 0,1 eV. El dopaje con Sn induce niveles aceptores que a temperatura ambiente se encuentran ocupados, teniendo en consecuencia los sistemas $(Sb_{0.70}Te_{0.30})_{100-x}Sn_x$ un carácter semiconductor con un *band-gap* directo de 0,3 eV, en buen acuerdo con los resultados obtenidos por el grupo experimental que estudiaron la resistencia eléctrica de las películas en el rango de temperaturas 300-650 K. En estos estudios se encontró una fuerte caída en la resistencia eléctrica, que fue asociada a la transición amorfo-cristalina. La transición ocurre en un rango de temperaturas muy estrecho y la temperatura de transición se incrementa con la concentración de Sn.

También, se ha estudiado el problema de oxidación de las películas delgadas $SnSb_2Te_4$ crecidas sobre *mylar* mediante *pulsed laser deposition* (PLD). En este marco, los cálculos de primeros principios apuntaron a interpretar y complementar experimentos de DRX rasantes (GIXRD), ^{119}Sn -ME y XPS. El conjunto de resultados experimentales muestra que estas películas son propensas a la oxidación, formándose en la superficie enlaces Sn-O, Sb-O y Te-O. ^{119}Sn -ME muestra que existen dos entornos para los dopantes Sn, Sn^{4+} (asociado a la formación de SnO_2) y Sn^{2+} . A partir de una profundidad de 10 nm (y hasta, al menos, 40-50 nm) la muestra presenta la fase cristalina $Fm-3m$ del Sn-Sb-Te, aunque con una desviación de la estequiometría $SnSb_2Te_4$ con una falta notoria de Te y Sb. Los cálculos DFT (considerando la estructura $Fm-3m$ determinada por GIDRX para la aleación $SnSb_2Te_4$) se realizaron considerando superceldas con la finalidad de obtener similares diluciones de Sn y de las vacancias de Sb, estudiándose la ubicación (sustitucional) del Sn y considerando diferentes distribuciones del Sn y de las vacancias de Sb y Te. Hemos podido determinar que la presencia del Oxígeno vuelve al sistema semiconductor con un gap del orden de 0,3 eV y que interacción Sn^{2+} corresponde a átomos de Sn con átomos de oxígeno localizados en sitios de vacancia de Te primeros vecinos al Sn.

En resumen, al igual que en el caso de las ferritas, hemos podido no sólo predecir, si no también explicar el origen de diferentes propiedades de aleaciones Sb-Te puras y dopadas, mostrando una estrategia para atacar estos sistemas. Es interesante destacar que las combinaciones de elementos usados para PCMs eficientes [Wuttig 2012] son muy similares a aquellas empleadas en dispositivos termoeléctricos, por lo cual una extensión natural del trabajo aquí presentado es estudiar este tipo de sistemas para

predecir las propiedades de potenciales candidatos para aplicaciones termoeléctricas y elaborar modelos que las describan.

Referencias

[Agati 2020] M. Agati, C. Gaya, D. Benoit, A. Claverie, Effects of surface oxidation on the crystallization characteristics of Ge-rich Ge-Sb-Te alloys thin films, *Appl. Surf. Sci.* 518 (2020), 146227, DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146227>.

[Ando 2013] Ando, Y. "Topological Insulator Materials" *J. Phys. Soc. Jpn.* (2013), 82, 102001.

DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.102001>

[Angappan 2012] Angappan Sankaramahalingam and John Berchmans Lawrence. Structural, Optical, and Magnetic Properties of MgFe_2O_4 Synthesized with Addition of Copper. Taylor & Francis Group. *Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, (2012) 42:121–127.

DOI: <https://doi.org/10.1080/15533174.2011.609500>

[Araujo 2021] J.C.R. Araújo, S. Araujo-Barbosa. Tuning structural, magnetic, electrical, and dielectric properties of MgFe_2O_4 synthesized by sol-gel followed by heat treatment. 154 (2021) 110051.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110051>

[Barbon 2019] C. Barbón, V. Bilovol, E Di Liscia, B. Arcondo. Eutectic $\text{Sb}_{7.4}\text{Te}_{92.6}$ thin film for non-volatile phase-change memories. *Microelectronics International* 36 (2019) 171-175.

DOI: <https://doi.org/10.1108/MI-03-2019-0016>

[Berthier 2017] R. Berthier, N. Bernier, D. Cooper, C. Sabbione, F. Hippert, P. Noé. In situ observation of the impact of surface oxidation on the crystallization mechanism of GeTe phase-change thin films by scanning transmission electron microscopy, *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 115304

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5002637>.

[Bilovol 2016] V. Bilovol, B. Arcondo. Exploring the applicability of amorphous films of system In-Sb-Te as phase change materials. *Journal of Non-crystalline solids*, (2016) 315-321.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.019>

[Bilovol 2017] V. Bilovol, A. Gil Rebaza, A. Mudarra Navarro, L. Errico, M. Fontana, B. Arcondo. Indium local geometry in In-Sb-Te thin films using XANES and DFT calculations. *App. Surf. Sci.* 425, (2017) 1066.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.063>

[Bilovol 2019] V. Bilovol, C. Barbón, B. Arcondo. Current-voltage curves of eutectic In-Sb-Te thin films for phase change memory devices. *Microelectronics International* 36 (2019) pp. 165-170.

DOI: <https://doi.org/10.1108/MI-01-2019-0007>

[Bilovol 2020] V. Bilovol, M. Fontana, J. Rocca, H.H. Medina Chanduví, A.M. Mudarra Navarro, A. Gil Rebaza, L.A. Errico, A. Liang, D. Errandonea, A.M. Ureña. Structural, vibrational and electronic properties in the glass-crystal transition of thin films $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ doped with Sn. *J. All. And Comp.* 845 (2020) 156307

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156307>

[Bilovol 2020] V. Bilovol, B. Arcondo, J.A. Rocca, E.J. Di Liscia, M.A. Urena. SnSb_2Te_4 : Microcrystalline sample vs thin film. *J. Solid State Chem.* 285 (2020), 121249.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121249>

[Caffrey 2013] Nuala M. Caffrey, Daniel Fritsch, Thomas Archer, Stefano Sanvito and Claude Ederer. Spin-filtering efficiency of ferrimagnetic spinels CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 . *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* (2013) 87, 024419.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.024419>

[Cagnoni 2018] M. Cagnoni, D. Führen, M. Wuttig. Thermoelectric Performance of IV–VI Compounds with Octahedral-Like Coordination: A Chemical-Bonding Perspective. *Advanced Materials* (2018) 30, 1801787.

DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201801787>

[Chandramohan 2011] P. Chandramohan *et al.* Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 89–96.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.019>

[Chao 2014] Chao Jin, Peng Li, Wenbo Mi and Haili Bai. Structure, magnetic, and transport properties of epitaxial ZnFe_2O_4 films: An experimental and first-principles study. *J. App. Phys.*, (2014) 115, 213908

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4881502>

[Cheng 2007] Huai-Yu Cheng, Kin-Fu Kao, Chain-Ming Lee, Tsung-Shune Chin. Characteristics of Ga-Sb-Te films for phase-change memory. *IEEE Trans. Magn.* (2007) 43-927.

DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.888516>

[Coey 2010] J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. D. Gunning, M. Venkatesan and K. Paul. Ferromagnetism in defect-ridden oxides and related materials. *New Journal of Physics* 12 (2010) 053025.

DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/5/053025>

[Dierolf 2016] V. Dierolf, I. Ferguson, J.M. Zavada. Rare Earth and Transition Metal Doping of Semiconductor Materials, Synthesis, Magnetic Properties and Room Temperature Spintronics; Woodhead Publishing: Cambridge, U.K., (2016).

[Ding 2014] K. Ding, K. Ren, F. Rao, Z. Song, L. Wu, B. Liu, S. Feng. Study on the Cu-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ for low-power phase change memory. *Mater. Lett.* 125 (2014) 143e146.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.180>

[Esquinazi 2020] Pablo David Esquinazi, Wolfram Hergert, Markus Stiller, Lukas Botsch, Hendrik Ohldag, Daniel Spemann, Martin Hoffmann, Waheed A. Adeagbo, Angelika Chassé, Sanjeev K. Nayak, Hichem Ben Hamed. Defect-Induced Magnetism in Nonmagnetic Oxides: Basic Principles, Experimental Evidence, and Possible Devices with ZnO and TiO_2 . *Phys. Status Solidi B* (2020) 257-1900623.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201900623>

[Fritsch 2010] Daniel Fritsch and Claude Ederer. Epitaxial strain effects in the spinel ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 from first principles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* (2010) 82-104117.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.104117>

[Golovchak 2015] R. Golovchak, Y.G. Choi, S. Kozyukhin, Yu. Chigirinsky, A. Kovalskiy, P. Xiong-Skiba, J. Trimble, H.Jain, R.Pafchek. Oxygen incorporation into GST phase-change memory matrix. *Appl. Surf. Sci.* 332 (2015) 533–541
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.203>

[Gregg 2007] John F. Gregg. A growing science. *Nat. Mater.* (2007) 6. 798–799.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2049>

[Habibi 2013] M. H. Habibi, A. H. Habibi, M. Zendehtel and M. Habibi. Spectrochim. Dye-sensitized solar cell characteristics of nanocomposite zinc ferrite working electrode: Effect of composite precursors and titania as a blocking layer on photovoltaic performance. *Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* (2013) 110. 226–32.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.03.051>

[Hakim 2011] M.A. Hakim, M. Manjurul Haque, M. Huq and P. Nordblad. Spin-glass-like ordering in the spinel ZnFe_2O_4 ferrite. *Physical B. Condensed Matter.* (2011) 406, 48–51.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.10.010>

[Hammar 1999] P. R. Hammar, B. R. Bennett, M. J. Yang and Mark Johnson. Observation of Spin Injection at a Ferromagnet-Semiconductor Interface. *Phys. Rev. Lett.* (1999) 83, 203.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.203>

[Harikrishnan 2015] Harikrishnan S. Nair, Ramesh Kumar K. and André M. Spin freezing in the spin-liquid compound FeAl_2O_4 . *Phys. Rev. B* (2015) 91, 054423.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.054423>

[Hasan 2010] Hasan, M. Z. and Kane, C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.* (2010) 82, 3045–3067.

DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>

[Hautier 2012] Geoffroy Hautier, Shyue Ping Ong, Anubhav Jain, Charles J. Moore and Gerbrand Ceder. Accuracy of density functional theory in predicting formation energies of ternary oxides from binary oxides and its implication on phase stability. *Physical Review B* (2012) 85-155208.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155208>

[Jeong 2001] Tae Hee Jeong, Hun Seo Lyul Lee, Sung Min Choi, Sang Jun Kim and Sang Youl Kim. Study of oxygen-doped GeSbTe film and its effect as an interface layer on the recording properties in the blue wavelength. *Jpn J. Appl. Phys.* (2001) 40-1609,

DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.1609>

[Jesus 2014] C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses and J. G. S. Duque. Weak ferromagnetic component on the bulk ZnFe_2O_4 compound. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2014) 350, 47-49.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.025>

[Jinhuan 2016] Jinhuan Yao, Yanwie Li, Xuanha Li and Xiaodong Zhu. First-Principles Study of the Geometric and Electronic Structures of Zinc Ferrite with Vacancy Defect. *Metallurgical and Materials Transactions A* (2016) 47, 3753-3760.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3520-9>

[Johnston 1976] Johnston, D. C. Superconducting and normal state properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spinel compounds. I. Preparation, crystallography, superconducting properties, electrical resistivity, dielectric behavior, and magnetic susceptibility. *Journal Low. Temp. Phys.* (1976) 25, 145-175.

DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00654827>

[Johnston 2010] David C. Johnston. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Advances in Physics.* (2010) 59, 803-1061.

DOI: <https://doi.org/10.1080/00018732.2010.513480>

[Kajiwara 2010] Y. Kajiwara, K. Harii, S. Takahashi, J. Ohe, K. Uchida, M. Mizuguchi, H. Umezawa, H. Kawai, K. Ando, K. Takanashi, S. Maekawa and E. Saitoh. Transmission of electrical signals by spin-wave interconversion in a magnetic insulator. *Nature* (2010) 464, 262-266.

DOI: <https://doi.org/10.1038/nature08876>

[Katsuhisa 1998] Katsuhisa Tanaka, Masaya Makita, Yutaka Shimizugawa, Kazuyuki Hirao, Naohiro Soga. Structure and high magnetization of rapidly quenched zinc ferrite. *J. Phys. Chem Solids* (1998) 59, 1611–1618.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00078-X)

[Kim 2011] K.H. Kim, J.G. Chung, Y.K. Kyoung, J.C. Park, S.J. Choi. Phase-change characteristics of nitrogen-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films during annealing process, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2011) 22, 52–55.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0081-3>

[Kurian 2017] Jessyamma Kurian, M. Jacob Mathew. Structural, optical and magnetic studies of CuFe_2O_4 , MgFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles prepared by hydrothermal/solvothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* (2017) 451, 121-130.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.124>

[Kurt 1999] Kurt E. Sickafus, John M. Wills and Norman W. Grimes. Structure of Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, (1999) 82, 3279–3292.

DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>

[Lee 2014] Sangyeop Lee, Keivan Esfarjani, Tengfei Luo, Jiawei Zhou, Zhiting Tian and Gang Chen. Resonant bonding leads to low lattice thermal conductivity. *Nature Communications.* (2014) 5 - 3525.

DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms4525>

[Li 2018] Xian-Bin Li, Nian-Ke Chen, Xue-Peng Wang, Hong-Bo Sun. Phase-change superlattice materials toward low power consumption and high density data storage: microscopic picture, working principles, and optimization. *Adv. Funct. Mater.* (2018) 1803380.

DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201803380>

[Liu 2017] G. Liu, L. Wu, M. Zhu, Z. Song, F. Rao, S. Song, Y. Cheng. The investigations of characteristics of Sb_2Te as a base phase-change material, *Solid State Electron.* (2017) 135, 31-36.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2017.06.004>

[Lotnyk 2019] A. Lotnyk, M. Behrens, B. Rauschenbach, Phase change thin films for nonvolatile memory applications, *Nanoscale Adv.* (2019) 1, 3836-3857.

DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NA00366E>

[Ma 2013] J. Ma, O. Delaire, A. F. May, C. E. Carlton, M. A. McGuire, L. H. VanBebber, D. L. Abernathy, G. Ehlers, Tao Hong, A. Huq, Wei Tian, V. M. Keppens, Y. Shao-Horn and B. C. Sales. Glass-like phonon scattering from a spontaneous nanostructure in AgSbTe_2 . *Nature Nanotechnology* (2012) 8, 445-451.

DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.95>

[Martin 2004] R.M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory And Practical.* Cambridge university press. (2004)

DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805769>

[Masahiko 2004] Masahiko Isobe and Yutaka Ueda. Synthesis, structure and physical properties of spinel solid solutions Mg_2TiO_4 – $MgTi_2O_4$. *J. Alloys Compd.* (2004) 383, 85-88.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.013>

[McCallum 1976] R. W. McCallum, D.C. Johnston, C.A. Luengo, M.B.J. Maples, Superconducting and normal state properties of $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ spinel compounds. II. Low-temperature heat capacity. *Journal of Low Temperature Physics* **25** (1976) 177-193.

DOI: 10.1007/BF00654828

[McCluskey 2012] McCluskey, M. D.; Haller, E. E. Dopants and Defects in Semiconductors. Taylor & Francis Group: Florida, USA. (2012).

[Melo 2016] J. Melo Quintero, et. Al. Experimental and ab initio study of the hyperfine parameters of $ZnFe_2O_4$ with defects. *Hyperfine Interact* (2016) 237: 63

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10751-016-1229-1>

[Melo 2018] John J. Melo Quintero “Propiedades Estructurales, Electrónicas y Magnéticas de la Ferrita de Zn. Estructura Local y Orden Magnético”. Universidad Nacional de La Plata (2018).

[Meng 2004] Weiqing Meng, Feng Li, David G. Evans, Xue Duan. Preparation of magnetic material containing $MgFe_2O_4$ spinel ferrite from Mg – $Fe(III)$ layered double hydroxide intercalated by hexacyanoferrate(III) ions. *Materials Chemistry and Physics* (2004) 84, 1–4.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.03.011>

[Minami 2005] Tadatsugu Minami. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* (2005) 20, S35.

DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>

[Mitra 2014] A. Mitra, J. Mohapatra, S. S. Meena, C. V. Tomy and M. Aslam. Verwey transition in ultrasmall-sized octahedral Fe_3O_4 nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, (2014) 118, 56–19362.

DOI: <https://doi.org/10.1021/jp501652e>

[Nakashima 2007] Seisuke Nakashima, Koj Fujita, Katsuhisa Tanaka, Kazuyuki Hirao, Tomoyuki Yamamoto and Isao Tanaka. First-principles XANES simulations of spinel zinc ferrite with a disordered cation distribution. *Physical Review B*. (2007) 75, 174443.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174443>

[Niyafar 2014] Mohammad Niyafar. Effect of Preparation on Structure and Magnetic Properties of $ZnFe_2O_4$. *Journal of Magnetism* (2014) 19, 101-105.

DOI: <http://dx.doi.org/10.4283/JMAG.2014.19.2.101>

[Noe 2018] P. Noe, Ch Vallée, F. Hippert, F. Fillot, J.Y. Raty. Phase-change materials for non-volatile memory devices: from technological challenges to materials science issues. *Semicond. Sci. Technol.* (2018) 33, 013002.

DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa7c25>

[Oeckler 2011] O. Oeckler, M.N. Schneider, F. Fahrnbauer, G. Vauhan, Atom distribution in SnSb_2Te_4 by resonant X-ray diffraction, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1157-1161.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.043>

[Ohno 1998] Ohno, H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science* (1998) 281, 951–956.

DOI: <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>

[Ohno 1999] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature* (1999) 402, 790-792.

DOI: <https://doi.org/10.1038/45509>

[Ohno 2016] Ohno, H.; Stiles, M. D.; Dieny, B. Scanning the Issue. *Proc. IEEE* (2016) 104, 1782–1786.

[Ould Fella 2013] O. Ould Fella, M. Tamine, N. Randrianantoandro, J. M. Grenèche. Microstructural Studies of Milled and Annealed ZnFe_2O_4 Nanostructures Using X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy. *Nanoscience and Nanoengineering* (2013) 1, 1-6.

DOI: <https://doi.org/10.13189/nn.2013.010101>

[Pandey 2015] B. Pandey, F. J. Litterst, E. M. Baggio-Saitovitch. Preferential spin canting in nanosize zinc ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* (2015) 385, 412–417.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.049>

[Qi 2011] Xiao-Liang Qi and Shou-Cheng Zhang. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.* (2011) 83, 1057–1110.

DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1057>

[Qiu 2004] Jianxun Qiu, Chengyu Wang and Mingyuan Gu. Photocatalytic properties and optical absorption of zinc ferrite nanometer films. *Mater. Sci. Eng., B.* (2004) 112, 1–4.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.04.012>

[Ramallo 2007] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, J. M. Ramallo López, S. G. Marchetti, J. F. Bengoa, R. J. Prado, and F. G. Requejo. Cationic exchange in nanosized ZnFe_2O_4 spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure. *Phys. Rev. B.* (2007) 75, 073408.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.073408>

[Ramesh 2013] R. Ramesh. Complex functional oxide heterostructures. *Current Science.* (2013) 105, 25.

[Raoux 2009] S. Raoux, M. Wuttig. Phase Change Materials. Springer, New York, (2009).
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-84874-7>

[Raoux 2010] Raoux, S., Welnic, W., Ielmini, D. Phase Change Materials and Their Application to Nonvolatile Memories. Chem. Rev. (2010) 110, 240–267.
DOI: <https://doi.org/10.1021/cr900040x>

[Rocca 2019] J. A. Rocca, *et al.* Structural and Mössbauer study of $(\text{Sb}_{0.70}\text{Te}_{0.30})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys with $x = 0, 2.5, 5.0$ and 7.5 . J. Alloys and Comp. (2019) 795, 27 – 33.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.214>

[Rodríguez 2011] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. Heluani. Evidence of defect-induced ferromagnetism in ZnFe_2O_4 thin films Phys. Rev. (2011) 84, 064404.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.064404>

[Rodríguez 2014] C. E. Rodríguez Torres, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zelis, F. Golmar, S. P. Heluani, S. K. Nayak, W. A. Adeagbo, W. Hergert, M. Hoffman, A. Ernst, P. Esquinazi, and S. J. Stewart. Oxygen-vacancy-induced local ferromagnetism as a driving mechanism in enhancing the magnetic response of ferrites. Physical Review B, (2014) 89.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.104411>

[Salcedo 2017] K.L. Salcedo Rodríguez. Multicapas de óxidos magnéticos con diversas aplicaciones a la espintrónica. Universidad Nacional de La Plata (2017).

[Salcedo Rodríguez 2020] K.L. Salcedo Rodríguez, J.J. Melo Quintero, H.H. Medina Chanduví, A.V. Gil Rebaza, R. Faccio, W.A. Adeagbo, W. Hergert, C.E. Rodríguez Torres, L.A. Errico. Ab-initio approach to the stability and the structural, electronic and magnetic properties of the (001) ZnFe_2O_4 surface terminations. Applied Surface Science. (2020) 499, 143859.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143859>

[Sans 2020] J.A. Sans, R. Vilaplana, E. Lora da Silva, C. Popescu, V.P. Cuenca-Gotor, A. Andrada-Chacón, J. Sánchez-Benitez, O. Gomis, A.L.J. Pereira, P. Rodríguez-Hernández, A. Munoz, D. Daisenberger, B. García-Domene, A. Segura, D. Errandonea, R.S. Kumar, O. Oeckler, Ph. Urban, J. Contreras-García, F. J. Manjón. Characterization and Decomposition of the Natural van der Waals SnSb_2Te_4 under Compression, Inorg. Chem. 59 14 (2020) 9900–9918,
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01086>

[Schneider 2010] Schneider, M. N.; Rosenthal, T.; Stiewe, C.; Oeckler, O. From phase-change materials to thermoelectrics? (2010) 225, 463-470. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1320>

[Schwarz 2015] K. Schwarz, “Computation of Materials Properties at the Atomic Scale,” Selected Topics in Applications of Quantum Mechanics, (2015)
DOI: <https://doi.org/10.5772/59108>

[Seo 2010] J.-H. Seo, Ki-Ho Song, H.-Y. Lee, Crystallization behavior of amorphous $\text{Al}_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ thin films. *J. Appl. Phys.* (2010) 108, 064515.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3471799>

[Sepelak 2003] V. Sepelak, D. Baabe, D. Mienert, F.J. Litterst, K.D. Becker. Enhanced magnetisation in nanocrystalline high-energy milled MgFe_2O_4 . *Scripta Materialia*. (2003) 48, 961–966.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00600-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00600-0)

[Si 2016] Qimiao Si, Rong Yu and Elihu Abrahams. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat Rev Mater* (2016) 1, 16017.
DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.17>

[Smit 1959] Smit, J., & WIJN, P. (1959). Ferrites. Philips technical library, 278.

[Song 2020] P. Song, R. Matsumoto, Zh. Hou, Sh. Adachi, H. Hara, Y. Saito, P.B. Castro, H. Takeya, Y. Takano. Pressure-induced superconductivity in SnSb_2Te_4 , *J. Phys.: Condens. Matter*. (2020) 32, 235901.
DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab76e2>

[Stewart 2007] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. García, and F. G. Requejo. Magnetic ZnFe_2O_4 nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter* (2007) 389, 155-158.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.07.045>

[Stewart 2007] S.J. Stewart et.al. Cationic exchange in nanosized ZnFe_2O_4 spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure. *Physical Review B*. (2007) 75, 073408.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.073408>

[Suzuki 1996] P. Bruno, Y. Suzuki and C. Chappert. Magneto-optical Kerr effect in a paramagnetic overlayer on a ferromagnetic substrate: A spin-polarized quantum size effect. *Physical Review B* (1996) 53.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.9214>

[Suzuki 1996] Y. Suzuki, R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, Julia M. Phillips, and R. J. Felder. Exchange coupling in single-crystalline spinel-structure $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ bilayers. *Physical Review B* (1996) 53.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.14016>

[Suzuki 2001] Yuri Suzuki. Epitaxial Spinel Ferrite Thin Films. *Annu. Rev. Mater. Res.* (2001) 31, 265–289.
DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.265>

[Szytuła 2004] Szytuła, A., Gondek, Ł., Penc, B., & Hernandez-Velasco, J. (2004). Spin frustration in some magnetic compounds. *Acta Physica Polonica A*, (2004) 5, 583-591.

[Tristan 2005] N. Tristan, J. Hemberger, A. Krimmel, H-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, and A. Loidl. Geometric frustration in the cubic spinels MAI_2O_4 (M=Co, Fe, and Mn). *Physical Rev. B* (2005) 72, 174404.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.174404>

[Vandenberghe 2013] Vandenberghe, R. E. and deGrave, E. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, edited by G. J. Long and F. Grandjean (2013).

[Vosko 1980] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* (1980) 58, 1200.

DOI: <https://doi.org/10.1139/p80-159>

[Wang 2012] G. Wang, Q. Nie, X. Shen, R.P. Wang, L. Wu, J. Fu, T. Xu, S. Dai. Phase change behaviors of Zn-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ films, *Appl. Phys. Lett.* (2012) 101, 051906.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4742144>

[Wang 2015] M. Wang, Y. Lu, X. Shen, G. Wang, J. Li, Sh Dai, S. Song, Zh Song. Effect of Sb_2Se on phase change characteristics of $Ge_2Sb_2Te_5$, *Cryst .Eng.Comm* 17 (26) (2015) 4871-4876.

DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CE00656B>

[Wei 2011] S.J. Wei, K. Chen, H.F. Zhu, D. Xu. Phase change behavior in titanium-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ films. *Appl. Phys. Lett.* (2011) 98, 1910-231910.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3597617>

[Wu 2013] Zh. Wu, G. Liang, W.K. Pang, T. Zhou, Zh. Cheng, W. Zhang, Ye Liu, B. Johannessen, Z. Guo. Coupling Topological Insulator $SnSb_2Te_4$ Nanodots with Highly Doped Graphene for High-Rate Energy Storage, *Adv. Mater.* (2020) 32, 1905632.

DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201905632>

[Wuttig 2007] M. Wuttig, N. Yamada, Phase-change materials for rewriteable data storage, *Nat. Mater.* (2007) 6 824-832.

DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2009>

[Wuttig 2012] M. Wuttig. Phase change materials: Chalcogenides with remarkable properties due to an unconventional bonding mechanism. *Phys. Status Solidi B.* (2012) 249, 1843–1850.

DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201200582>

[Xi 2018] Lili Xi, *et al.* Discovery of High-Performance Thermoelectric Chalcogenides through Reliable High-Throughput Material Screening. *Journal of the American Chemical Society.* (2018) 140, 10785-10793.

DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04704>

[Xian 2018] Xian-Bin Li, Nian-Ke Chen, Xue-Peng Wang, Hong-Bo Sun, Phase-change superlattice materials toward low power consumption and high density data storage: microscopic picture, working principles, and optimization. *Adv. Funct. Mater.* (2018) 1803380.

DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201803380>

[Xu 2012] J. Xu, F. Rao, Z. Song, M. Xia, C. Peng, Y. Gu, M. Zhu, L. Wu, B. Liu, S. Feng, *Electrochem. Solid State Lett.* (2012) 3, 59-61. <https://doi.org/10.1149/2.006203esl>.

[Yoon 2006] S. D. Yoon, Y. Chen, A. Yang, T. L. Goodrich, X. Zuo, D. A. Arena, K. Ziemer, C. Vittoria, V. G. Harris. Oxygen-defect-induced magnetism to 880 K in semiconducting anatase $\text{TiO}_{2-\delta}$ films. *J. Phys.: Cond. Matt.* (2006) 18 L355.

DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/27/L01>

[Youhei 2001] Youhei Yamamoto, Hidekazu Tanaka and Tomoji Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40, p. L 545–L 547 (2001)

[Yu 2020] Y. Yu, M. Cagnoni, O. Cojocaru-Mirédin, and M. Wuttig. Chalcogenide Thermoelectrics Empowered by an Unconventional Bonding Mechanism. *Adv. Funct. Mater.* (2020) 30, 1904862.

DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201904862>

[Yue 2015] H. Yue, Q. Wang, Z. Shi, C. Ma, Y. Ding, N. Huo, J. Zhang, and S. Yang. Porous Hierarchical Nitrogen-doped Carbon Coated ZnFe_2O_4 Composites as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Electrochim. Acta.* (2015) 180.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.139>

[Zhou 2014] X. Zhou, M. Xia, F. Rao, L. Wu, X. Li, Z. Song, S. Feng, H. Sun, Understanding phase-change behaviors of carbon-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ for phase-change memory application, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2014) 6, 14207.

DOI: <https://doi.org/10.1021/am503502q>

[Zhou 2015] X. Zhou, J. Liu, C. Wang, P. Sun, X. Hu, X. Li, K. Shimano, N. Yamazoe, and G. Lu. Highly sensitive acetone gas sensor based on porous ZnFe_2O_4 nanospheres. *Sensor. Actuator. B: Chem.* (2015) 206, 577.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.080>

CAPÍTULO 1

Fundamento teórico.

En este capítulo presentamos una (muy) breve introducción a la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) y la metodología empleada para resolver las ecuaciones que de ella se derivan. Describiremos el marco teórico, los métodos de cálculo y los detalles técnicos y procedimentales empleados en el marco del presente trabajo. Tanto DFT como los métodos “full-potential linearized augmented plane waves” (FP-LAPW+LO) y pseudopotenciales y ondas planas (PP-PW) han sido ampliamente descritos en la literatura con un detalle y profundidad mucho mayor al que se pretende hacer aquí [LAPW]. Es por ello que el principal objetivo de esta sección no es la de desarrollar completamente el marco teórico, si no realizar una introducción orientada especialmente a la aplicación a los problemas estudiados, haciendo un hincapié en los puntos más relevantes relacionados con los objetivos de esta Tesis.

1.1. El sólido. Un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo.

Un sólido es una colección de partículas cargadas (electrones) interactuantes inmersas en un potencial externo (el generado por los núcleos). Por lo tanto, estamos ante un problema de muchos cuerpos que para una adecuada descripción requiere del formalismo de la mecánica cuántica. En este contexto el hamiltoniano exacto para describir a este sistema de muchos cuerpos es [Martin 2004]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.1)$$

donde los dos primeros términos corresponden a la contribución de la energía cinética de los núcleos (M_i) y de los electrones (m_e) respectivamente, mientras que los siguientes términos corresponden a las interacciones tipo Coulombianas electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente [Martin 2004].

Considerando que $|\Psi(\vec{R}, \vec{r})\rangle$ representa la función de onda de este sistema, la ecuación de Schrödinger correspondiente será:

$$\hat{H}|\Psi(\vec{R}, \vec{r})\rangle = E|\Psi(\vec{R}, \vec{r})\rangle \quad (1.2)$$

donde $R = \{R|i = 1, \dots, N_n\}$ y $r = \{r|i = 1, \dots, N_e\}$ representan las posiciones de los N_n núcleos y los N_e electrones, respectivamente. Desafortunadamente la ecuación (1.2) es imposible de resolver de forma analítica, debido a su alto grado de complejidad, siendo necesario acudir a aproximaciones que simplifiquen el problema [Born 1927] y métodos numéricos.

1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.

Dado que los núcleos son más masivos que los electrones ($M_n \gg M_e$), su dinámica es más lenta que la de los electrones. Esto nos permite considerar a los núcleos como partículas cuasi-estáticas, lo que implica que la energía cinética de los mismos es nula, por lo que se puede desacoplar el movimiento de los núcleos del de los electrones y que el potencial núcleo-núcleo de todo el sistema es estacionario. De esa forma el problema se reduce a electrones interactuantes inmersos en un potencial externo (el generado por los núcleos). En otras palabras, solo los electrones se mantienen como actores en nuestro problema de muchos cuerpos [Born 1927]. La función de onda de todo el sistema, $|\Psi(\vec{R}, \vec{r})\rangle$, se puede expresar como el producto de la parte electrónica ($|\Psi_e(\vec{r})\rangle$) y nuclear ($|\Psi_n(\vec{R})\rangle$):

$$|\Psi(\vec{R}, \vec{r})\rangle = |\Psi_e(\vec{r})\rangle \otimes |\Psi_n(\vec{R})\rangle \quad (1.3)$$

En consecuencia, la parte electrónica del Hamiltoniano será:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (1.4)$$

donde:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e}$$

$$\hat{V}_{ext} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

donde \hat{T}_e es el operador de energía cinética de los electrones, \hat{V}_{ext} es el operador de interacción electrón-núcleo y \hat{V}_{ee} es el operador de repulsión electrónica.

1.3. Teoría de la Funcional Densidad.

El método tradicional para resolver la ecuación 1.4 es Hartree-Fock (HF) [Hartree 1928, Szabo 1996] y los derivados de este formalismo, basado en una representación de funciones de onda electrónicas. Esta aproximación al problema está basada en un modelo de partículas independientes por lo cual trata al término cuántico de intercambio en forma exacta pero no tiene en cuenta la correlación electrónica. Si bien en los últimos años se ha incorporado este término en forma exacta al formalismo, su aplicabilidad se ve limitada por el alto costo computacional (en cuanto a recursos y sobre todo tiempo de cálculo) a sistemas con un con muy pocos átomos (moléculas pequeñas, dímeros, por ejemplo). Una alternativa para atacar sistemas más complejos es la Teoría de la Funcional Densidad (DFT). DFT reformula el problema, pasando de una representación de funciones de onda a densidad electrónica. La ventaja es que la densidad electrónica depende de tres coordenadas, mientras que en la representación de funciones de onda el número de variables es $3N_e$ (ver figura 1.1).

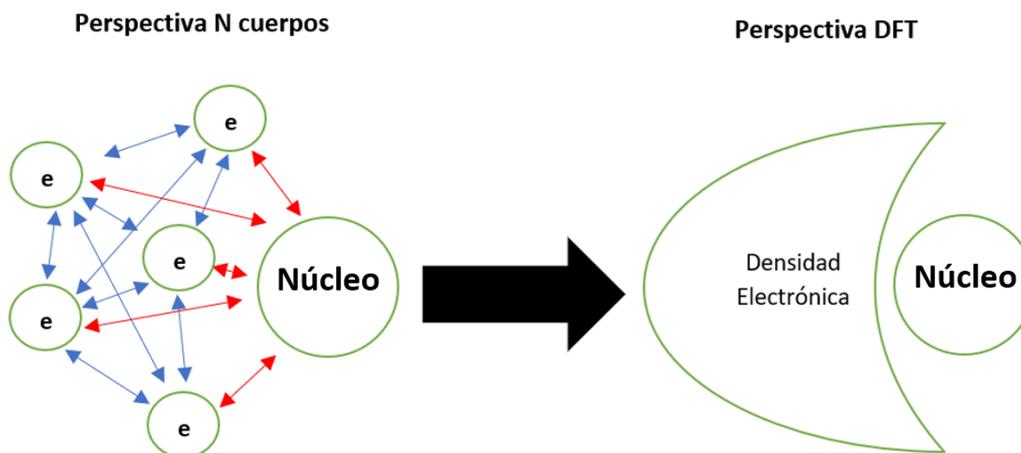


Figura 1.1. DFT mapea un sistema de electrones interactuantes inmersos en un potencial externo (el generado por los núcleos) a una densidad electrónica.

DFT no es una teoría reciente. De hecho, sus orígenes son casi centenarios. En el año 1927, siguiendo los trabajos pioneros de Hartree, Thomas [Thomas, 1926] y Fermi [Fermi, 1928] construyeron en forma independiente un modelo semiclásico para átomos pesados aislados en términos de la densidad electrónica $N(\vec{r})$ del estado fundamental de dichos átomos. Esta teoría fue posteriormente generalizada por Dirac [Dirac, 1930], razón por la cual se la conoce como “Teoría de Thomas-Fermi-Dirac” y es la precursora de la actual DFT. La Teoría de Thomas-Fermi-Dirac fue formalmente completada en el año 1964 por Hohenberg y Kohn [Kohn 1965], quienes demostraron que la energía total E del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo (en nuestro caso el potencial coulombiano debido a los núcleos) puede expresarse como una funcional de la densidad electrónica $N(\vec{r})$. En la siguiente sección describiremos brevemente DFT.

1.3.1. Teoremas de Hohenberg – Kohn.

Como acabamos de mencionar, DFT fue completada en el año 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes formularon dos teoremas fundamentales. El primer teorema postula que, para el estado fundamental, existe una relación biyectiva única entre la densidad electrónica $N(\vec{r})$ y el potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. La energía total (y cualquier observable), puede ser escrita como una funcional de la densidad electrónica [Martin 2004]:

$$\langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle = E[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \vec{d}r \quad (1.5)$$

donde: $n(\vec{r}) = \langle \Psi_e(\vec{r}) | \Psi_e(\vec{r}) \rangle$

Hohenberg y Kohn demostraron además que la densidad correcta del estado fundamental es aquella que minimiza $E[n(\vec{r})]$:

$$\min\{n(\vec{r})\} \rightarrow E_0 = E[n(\vec{r})] \quad (1.6)$$

siendo E_0 la energía del estado fundamental.

1.3.2. Poniendo en práctica DFT. Las ecuaciones de Kohn-Sham (KS).

Los Teoremas de Hohenberg y Kohn no permiten obtener la forma de $E[n(\vec{r})]$, por lo cual la utilidad de DFT depende del uso de aproximaciones, dependiendo de éstas la bondad del resultado. En la práctica, estas aproximaciones se realizan escribiendo la funcional desconocida $E[n(\vec{r})]$ como la suma de la energía total de Hartree y un término *de correlación e intercambio*, $E_{xc}[n(\vec{r})]$ [Hohemberg 1964]. Para encontrar la densidad $n(\vec{r})$ del estado fundamental (es decir, aquella que minimiza $E[n(\vec{r})]$, Kohn y Sham (KS) escribieron la densidad electrónica como la suma de densidades de partículas individuales y emplearon un principio variacional para determinar la energía y la densidad electrónica del estado fundamental, dado por conocido el término $E_{xc}[n(\vec{r})]$ [Kohn 1965]. Las ecuaciones de KS transforman entonces un problema de muchos electrones interactuantes en un problema de cuasipartículas no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo debido a las otras cuasipartículas y los núcleos. Para obtener la densidad electrónica del estado fundamental necesaria para aplicar el segundo teorema de HK la expresión (1.4) se puede expresar como [Kohn 1965]:

$$E[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] \quad (1.7)$$

donde el primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo la energía de interacción electrón-electrón y el tercero el término asociado a la interacción de los electrones con el potencial externo. Uno de los problemas de este formalismo es expresar de manera analítica la energía cinética de los electrones como una funcional de la densidad electrónica ($T_e[n(\vec{r})]$). Además, desconocemos el potencial de interacción electrónico. Para resolver estos dos problemas se propuso que la funcional de la energía cinética tenga una expresión analítica semejante a la obtenida para un sistema de electrones no interactuantes (gas de Thomas-Fermi), la cual denominaremos $T_0[n(\vec{r})]$. Para el potencial de interacción electrónica se propone un potencial Coulombiano [Jones 1989], al que denominaremos $V_c[n(\vec{r})]$. Si tomamos (1.7) y sumamos y restamos $T_0[n(\vec{r})]$ y $V_c[n(\vec{r})]$ podemos escribir:

$$E[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + T_e[n(\vec{r})] - T_0[n(\vec{r})] + V_c[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] - V_c[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] \quad (1.8)$$

Haciendo:

$$E_x[n(\vec{r})] = V_{ee}[n(\vec{r})] - V_c[n(\vec{r})] \quad (1.9)$$

$$E_c[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] - T_0[n(\vec{r})] \quad (1.10)$$

donde $E_x[n(\vec{r})]$ es la funcional de intercambio y $E_c[n(\vec{r})]$ la funcional de correlación (1.8) se reduce a:

$$E[n] = T_0[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})] + V_c[n(\vec{r})] + E_x[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] \quad (1.11)$$

Y si escribimos:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})] \quad (1.12)$$

Llegamos a

$$E[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + V_c[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] \quad (1.13)$$

O desarrollada:

$$E[n] = T_0[n(\vec{r})] + \int V_{ext} n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (1.14)$$

Los tres primeros términos de esta expresión corresponden a la energía cinética de electrones no interactuantes, la energía de interacción entre el potencial nuclear y los electrones y la componente de Hartree de la energía de interacción coulombiana electrón-electrón. $E_{xc}[n(\vec{r})]$ es el término de correlación e intercambio, que contiene toda la información cuántica del sistema. La funcional 1.13 (y la 1.14) se interpreta como un gas de electrones sujeto a dos potenciales externos, uno generado por la interacción con los núcleos, y el otro es debido a los efectos de intercambio y correlación.

Las expresiones 1.13 y 1.14 son formalmente exactas, más allá de la aproximación de Bohr-Oppenheimer. Todas las aproximaciones referidas a la forma del potencial y la energía cinética de los electrones han quedado incluidas en el término de correlación e intercambio. El problema es que no se conoce la forma exacta de $E_{xc}[n(\vec{r})]$. Si bien los primeros tres términos de la expresión son dominantes frente a $E_{xc}[n(\vec{r})]$, éste es fundamental para la descripción correcta del sistema en estudio y no se lo puede simplemente descartar. Pero si se lo puede aproximar. Por el momento dejaremos de lado este problema (las aproximaciones para el término de correlación e intercambio las discutiremos en la próxima subsección) y continuamos con la discusión de las ecuaciones de Kohn-Sham (KS).

En principio, se puede obtener la densidad electrónica del sistema de N electrones interactuantes inmersos en el potencial generado por los núcleos a partir de la resolución de la ecuación 1.14, lo cual es una tarea formidable. Kohn y Sham [Kohn 1965] demostraron que, para obtener la densidad del estado fundamental (aquella que minimiza a $E[n(\vec{r})]$), en lugar de seguir el camino mencionado, es más conveniente resolver en forma autoconsistente un conjunto de N ecuaciones tipo Schrödinger para partículas no interactuantes (cuasipartículas) inmersas en un potencial efectivo y que dan lugar a la misma densidad que los electrones originales. Es decir, se pasa de una ecuación para N electrones interactuantes en un potencial generado por los núcleos a un sistema de N ecuaciones para cuasipartículas no interactuantes en un potencial efectivo. Estas son las llamadas *ecuaciones de Kohn y Sham*:

$$\hat{H}_{KS} |\psi_i(\vec{r})\rangle = E_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (1.15)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_c(\vec{r}) + E_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = E_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (1.16)$$

donde $\psi_i(\vec{r})$ y E_i son las autofunciones y autovalores de cada cuasipartícula respectivamente, \hat{T} es el operador de energía cinética, $\hat{V}_n(\vec{r})$ es el potencial colombiano de los núcleos, $\hat{V}_H(\vec{r})$ es el potencial de Hartree y $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$ es el potencial de correlación e intercambio. Luego, $n(\vec{r})$ está dada por una suma de Fermi sobre los estados ocupados:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r})^* \psi_i(\vec{r}) \quad (1.17)$$

Los potenciales $\hat{V}_H(\vec{r})$ y $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$ dependen de $\rho(\vec{r})$, y se expresan como:

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.18)$$

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \delta V_{xc}[n(\vec{r})] / \delta n(\vec{r}) \quad (1.19)$$

Por lo tanto, a partir de una dada $n(\vec{r})$ se puede obtener los potenciales de Hartree y de correlación e intercambio, con los cuales se pueden determinar los orbitales $\psi_i(\vec{r})$ usando el conjunto de ecuaciones (1.16), y con estos se calcula una nueva densidad a partir de la ecuación (1.17). Con esta nueva densidad se repite el proceso en forma iterativa hasta alcanzar una solución autoconsistente con una convergencia dada.

En los sólidos con estructura periódica, estos cálculos se simplifican con el uso del Teorema de Bloch. Debido a que $n(\vec{r})$ tiene la misma periodicidad que la estructura cristalina, el hamiltoniano de la ecuación (1.9) también tiene la misma periodicidad. Luego, los orbitales $\vartheta_i(\vec{r})$ se desacoplan según los diferentes momentos de Bloch, y las ecuaciones de Kohn y Sham se pueden resolver en forma separada en el espacio recíproco, en una grilla de puntos k en la zona irreducible de Brillouin.

1.4. Funcionales de intercambio – correlación (XC).

De todos los términos presentes en la expresión 1.13, 1.14 y 1.16, $E_{xc}[n(\vec{r})]$ es el único que no se conoce exactamente; debido a esto se realizan aproximaciones que permiten expresar el funcional de XC en términos de la densidad electrónica.

En una primera aproximación podemos suponer que los electrones en los sólidos pueden ser tratados como cercanos al límite de un gas homogéneo de electrones. En ese límite los efectos de intercambio y correlación son locales y el problema de correlación e intercambio se puede resolver de forma numérica mediante Monte Carlo cuántico, dando lugar a la aproximación de densidad local de espín (LSDA, por sus siglas en inglés) [Perdew 1992a, Perdew 1992b]. La energía de XC se obtiene de dividir el material en volúmenes infinitesimales con densidad constante. Cada volumen infinitesimal contribuye a la energía de XC total un valor igual al de un volumen idéntico ocupado por un gas de electrones homogéneo que tiene la misma densidad electrónica promedio que el material original en ese volumen. Es decir, se considera que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se puede considerar localmente como la de un gas homogéneo de

electrones. La expresión para calcular esta energía a través de la aproximación LSDA viene dada por:

$$E_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) d^3r \quad (1.20)$$

donde $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ es la energía de intercambio y correlación para un gas homogéneo de electrones de densidad $n(\vec{r})$, $n^\uparrow(\vec{r})$ es la densidad electrónica con espín mayoritario y $n^\downarrow(\vec{r})$ la densidad electrónica con espín minoritario. Para sistemas sin polarización de espín, en la LDA se establece que $n^\uparrow(\vec{r}) = n^\downarrow(\vec{r})$. Luego la energía de XC se puede aproximar a:

$$E_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) d^3r \quad (1.21)$$

Nada, ninguna ley de la naturaleza garantiza que el término de XC “real” tiene esta forma. Es simplemente una conjetura razonable. Por construcción, se espera que LSDA funcione bien para sistemas con densidades que varían suavemente. Sorprendentemente la LSDA funciona razonablemente bien, aunque tiene varias deficiencias, debido principalmente a su tendencia a sobreestimar las energías de enlace, y en consecuencia a predecir volúmenes de equilibrio aproximadamente 5% menores a los experimentales. A continuación, se lista cronológicamente las funcionales de XC desarrolladas dentro del contexto de LSDA:

- 1969 - Hedin-Lundqvist (HL) [Hedin 1969]
- 1972 - von Barth-Hedin (vBH) [Barth 1972]
- 1980 - Ceperley-Alder (CP) [Ceperley 1980]
- 1981 - Perdew-Zunger (PZ) [Perdew 1981]
- 1983 - Vosko-Wilkes-Nusair (VWN) [Vosko 1983]
- 1992 - Perdew-Wang (PW) [Perdew 1992^a, Perdew 1992^b]
- 2016 - T. Chachiyo [Chachiyo 2016]

El siguiente paso en DFT fue el desarrollo de la aproximación de gradiente generalizada (GGA) [Perdew 1980] y sus diferentes parametrizaciones, por ejemplo la versión de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [Perdew, 1996], que agrega un término de segundo orden a LSDA, siendo éste el gradiente de la densidad electrónica. En este modelo, ε_{xc} es una función de la densidad electrónica y de la magnitud de su gradiente, $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$:

$$E_{XC}^{GGA} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}), |\vec{\nabla} n^\uparrow(\vec{r})|, |\vec{\nabla} n^\downarrow(\vec{r})|) d^3r \quad (1.22)$$

Contrariamente a la tendencia de LSDA, GGA en general tiende a predecir volúmenes de equilibrio mayores a los experimentales (en el orden de 2-5% mayores). En muchos casos, esta aproximación ofrece mejores resultados que los de LSDA y por lo tanto ha sido durante mucho tiempo el estándar usado para muchos cálculos de estado

sólido. A continuación, se lista cronológicamente los principales desarrollos de las funcionales de XC en el contexto de GGA:

- 1969 - Hedin-Lundqvist (HL) [Hedin 1969]
- 1972 - von Barth-Hedin (vBH) [Barth 1972]
- 1980 - Ceperley-Alder (CP) [Ceperley 1980]
- 1981 - Perdew-Zunger (PZ) [Perdew 1981]
- 1983 - Vosko-Wilkes-Nusair (VWN) [Vosko 1983]
- 1992 - Perdew-Wang (PW) [Perdew 1992]
- 2016 - T. Chachiyo [Chachiyo 2016]

1.5. DFT + U .

Los modelos anteriores tienen limitaciones y producen predicciones incorrectas para propiedades como el ancho de banda o la magnitud de los momentos magnéticos al tratar sistemas con electrones fuertemente correlacionados, como sucede en óxidos de metales de transición. En estos sistemas, la correlación ausente en LSDA y GGA, es reintroducida agregando un término de Hubbard U en el Hamiltoniano [Anisimov 1997; Albers 2009]. Por lo tanto, lo que hace la aproximación de LSDA+ U (o GGA+ U) es la de ir más allá de LSDA al tratar en forma diferente al intercambio y la correlación, pero sólo para un conjunto de estados elegido arbitrariamente [Mohn, 2001], y debido a esta corrección que incorpora suele ser llamada también “*Coulomb Corrected Local Spin Density Approximation*”.

El papel básico del parámetro U es incorporar correlación para describir los estados electrónicos fuertemente correlacionados (orbitales d y f) mediante un término tipo Hubbard, mientras para el resto de los electrones de valencia el término de XC se describe mediante las aproximaciones locales o semilocales. El efecto que tiene el parámetro U sobre los orbitales a los que se aplica es el de separar en una energía U a los estados ocupados de los desocupados (suponiendo que se aplicó a estados cercanos al nivel de Fermi, E_F). El efecto que tiene en general el término de Hubbard U es el de favorecer los estados aislantes, dando una mejor descripción de la estructura electrónica al aplicarse para el estudio de sistemas de este tipo. La primera aplicación de este método se realizó a través de la aproximación de campo medio en el trabajo de Anisimov *et al.* [Anisimov, 1991 (a)]. Un desarrollo posterior, con una corrección de auto-interacción, dio lugar a la variante más utilizada en la actualidad conocida como “*Self-interaction correction*” (SIC) [Anisimov, 1993].

Debe destacarse que, de forma estricta, el método LSDA/GGA+ U no es un método completamente *ab initio*, debido a que involucra un parámetro arbitrario U , el cual es elegido para tratar determinados orbitales. En este sentido, en los últimos años varios trabajos se han dedicado a buscar un método LSDA/GGA+ U que pueda considerarse completamente de primeros principios [Anisimov 1991b; Solovyev 1994; Aryasetiawan 2006; Karlsson 2010].

DFT+ U es un modelo muy popular ya que es de fácil implementación y no implica mayor demanda computacional que un cálculo LSDA o GGA. Sin embargo, debemos destacar que la implementación de DFT+ U requiere una comprensión clara de las aproximaciones en las que se basa y una evaluación precisa de las condiciones en las que se puede esperar que proporcione predicciones cuantitativas precisas [Tolba 2018].

Por completitud añadiremos que existen también aproximaciones alternativas a LSDA y GGA, las cuales usan gradientes de segundo orden de la densidad $n(\vec{r})$ para obtener aproximaciones para la energía de correlación e intercambio, esto es, se integra una función $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}), \nabla^2 n(\vec{r}))$. Estas aproximaciones se denominan meta-GGA. Además, se han desarrollado funcionales no locales híbridas, las cuales incorporan otras variables además de las anteriormente ya vistas [Perdew, 1996; Perdew, 1997; Perdew, 1999 (a); Perdew, 1999 (b); Tao, 2003].

1.6. Solución de las Ecuaciones de Kohn-Sham.

Tal como mencionamos, para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (ver 1.16) se necesita el potencial de Hartree $V_c(\vec{r})$ y $E_{xc}(\vec{r})$. Pero para definir el potencial de Hartree y el de XC hay que conocer $n(\vec{r})$, para lo cual se requieren las $\psi_i(\vec{r})$. Pero para tener las $\psi_i(\vec{r})$ hay que resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Parece una discusión circular, y lo es. La forma de resolver este círculo es mediante un procedimiento iterativo o autoconsistencia.

En este procedimiento autoconsistente, dado un sistema cristalino (con los estructura, tipo y cantidad de átomos y sus posiciones definidas), se obtiene la densidad electrónica de cada uno de los átomos que componen el sistema en estudio considerándolos aislados ($n(\vec{r})^{\text{at. } i}$). A partir de estas densidades electrónicas de los átomos libres se construye la densidad atómica del sólido ($n^i(\vec{r})$) por superposición de cada una de las $n(\vec{r})^{\text{at. } i}$, con la cual se “construyen” los potenciales $V_c(\vec{r})$ y $E_{xc}(\vec{r})$ inicial que se introducen en las ecuaciones de Kohn-Sham. De la resolución de estas ecuaciones se obtienen las autofunciones $\psi_i(\vec{r})$ (y los autovalores E_i), con las cuales se obtiene una nueva densidad electrónica a partir de 1.17, la cual se “mezcla” con $n^i(\vec{r})$ en una cierta proporción para obtener $n^{i+1}(\vec{r})$. Con esta nueva densidad electrónica se obtiene un nuevo $\hat{V}_{eff} = \hat{V}_c[n(\vec{r})] + \hat{E}_{XC}[n(\vec{r})] + \hat{V}_{ext}[n(\vec{r})]$, que es introducido en las ecuaciones de Kohn y Sham, y se repite el proceso hasta obtener la convergencia deseada. Un ejemplo de un ciclo de autoconsistencia se muestra en la Figura 1.2.

El problema central es solucionar la ecuación (1.15), determinar los autovectores $|\psi_i(\vec{r})\rangle$ y sus autovalores E_i , con los cuales tendremos completamente caracterizado al sistema en estudio. Para esto, se los expande en una base adecuada $|\psi_p(\vec{r})\rangle$ y unos coeficientes de expansión c_p :

$$|\psi_i\rangle = \sum_{p=1}^P c_p |\psi_p\rangle \quad (1.23)$$

En principio el conjunto de elementos que conforman la base es infinito, por lo tanto P también es infinito; en la práctica se trabaja con un conjunto de funciones base limitado. Dada una base, el problema se reduce a determinar los coeficientes que minimizan la energía total. La elección de la base se realiza en función del problema a estudiar. Después de elegido el conjunto de base con un número finito de elementos P , se sustituye en la ecuación (1.15):

$$\hat{H}_{KS} \sum_{p=1}^P c_p |\psi_p(\vec{r})\rangle = E_i \sum_{p=1}^P c_p |\psi_p(\vec{r})\rangle \quad (1.24)$$

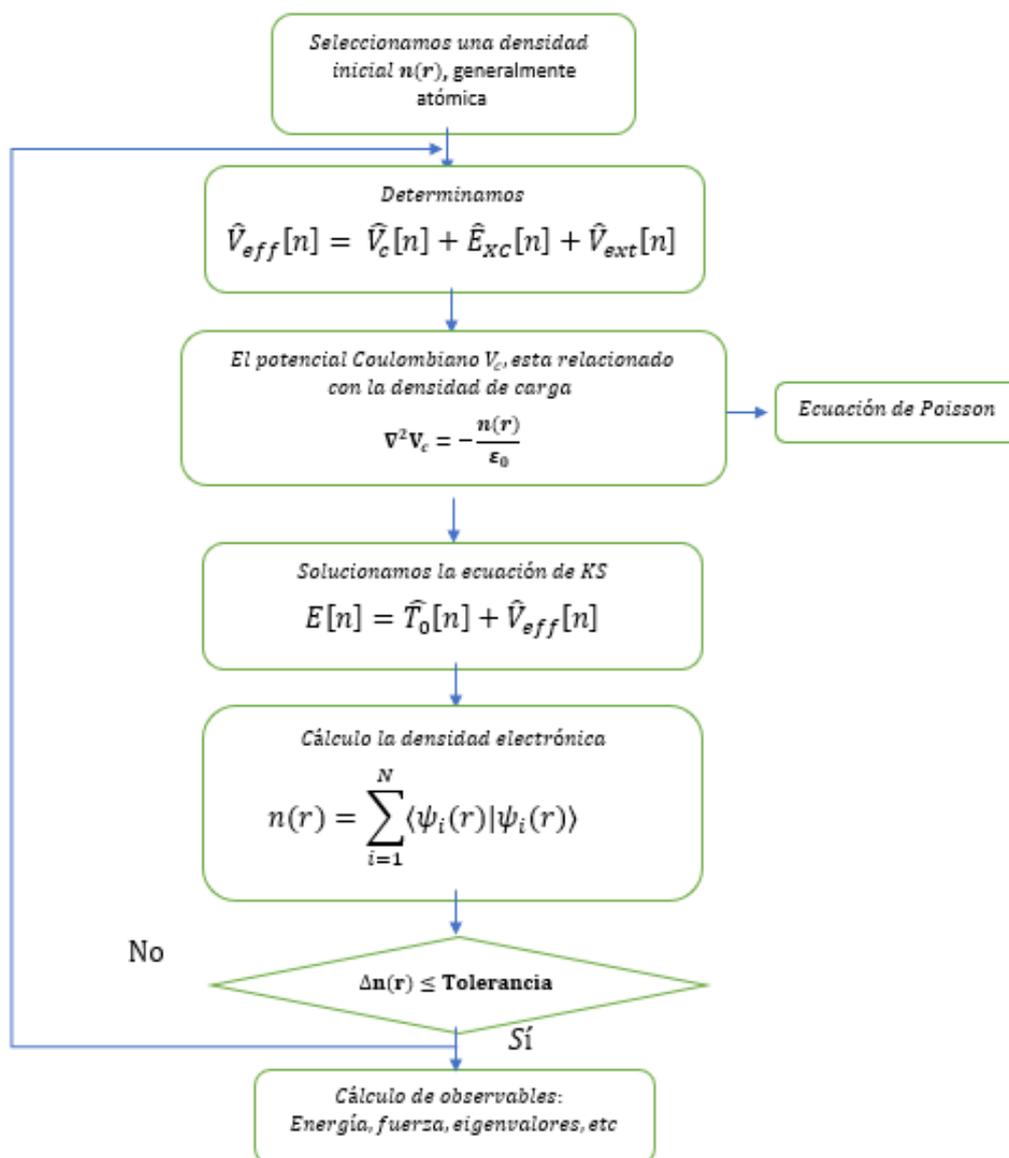


Figura 1.2. Diagrama de flujo del proceso auto-consistente para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham

Multiplicando por $\langle \psi_p^* |$

$$\sum_{p=1}^P \langle \psi_p^*(\vec{r}) | \hat{H}_{KS} \sum_{p=1}^P c_p |\psi_p(\vec{r})\rangle - \sum_{p=1}^P \langle \psi_p^*(\vec{r}) | E_i \sum_{p=1}^P c_p |\psi_p(\vec{r})\rangle = 0 \quad (1.25)$$

Desarrollando las sumatorias correspondientes y escribiendo de forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \dots \\ \vdots \\ \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle \psi_p^*(\vec{r}) | \hat{H}_{KS} | \psi_p(\vec{r}) \rangle - E_p \langle \psi_p^*(\vec{r}) | \psi_p(\vec{r}) \rangle \\ \vdots \\ \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.26)$$

Las P autofunciones y P autovalores pueden ser encontrados diagonalizando esta matriz. Al incrementar el valor de P se incrementa el número de autofunciones y autovalores, obteniéndose una mayor precisión (menor error relativo) en el cálculo, pero a la vez incrementado el costo computacional [Szabo 1996].

1.7. El método FP-LAPW+LO.

Acabamos de ver que la forma de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es expandiendo las funciones $\psi_i(\vec{r})$ en una determinada base. La elección de la base se realiza en función del problema a estudiar. Una representación de las funciones $\psi_i(\vec{r})$ utilizada en los cálculos basados en DFT es la “*full-potential linearized augmented plane waves plus local orbitals*” (FP-LAPW+LO), que resulta de un refinamiento de los métodos de ondas planas aumentadas (APW, del inglés “Augmented Plane Wave”) de Slater [Slater 1937] y de la modificación de Andersen del método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW). Un desarrollo de la evolución de estos métodos de cálculo puede encontrarse en forma sintética en [Cottenier 2013]. El método FP-LAPW+LO ha sido ampliamente descritos en la literatura y existen muchos artículos y libros de texto que desarrollan tanto la teoría como el método de cálculo y sus aplicaciones [LAPW], por lo cual nos limitaremos a los aspectos básicos del método.

Puesto que el método FP-LAPW+LO es un desarrollo del APW, comenzaremos la discusión por este método para facilitar la descripción del FP-LAPW+LO y cuáles son las ventajas que éste presenta. En el método APW se considera que en las proximidades del núcleo atómico el potencial y las autofunciones son similares a las atómicas (varían fuertemente con r y son esencialmente esféricas). En la región entre los átomos, tanto el potencial como las autofunciones presentan un comportamiento suave. De esta forma, la celda unidad se divide en dos regiones (ver figura 1.3), esferas no superpuestas de radio R_α centradas en los sitios atómicos (1), y la región intersticial (2). En cada una de las dos regiones se utilizan diferentes tipos de bases, una representación dual:

1. En el interior de cada esfera atómica de radio R_α (esferas de *muffin-tin*) se utiliza como base funciones soluciones de la ecuación atómica de Schrodinger en coordenadas esféricas:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,k+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', E) Y_m^l(\vec{r}') \quad (1.27)$$

En el interior de cada esfera atómica α . \vec{r}' es la posición en un punto dentro de la esfera medida respecto a su centro, Y_m^l los armónicos esféricos, $A_{l,m}$ los coeficientes de expansión y $u_l^\alpha(\vec{r}')$ la solución de la ecuación radial de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}') - E_l \right\} r u_l^\alpha(\vec{r}') = 0 \quad (1.28)$$

donde $V(\vec{r}')$ es la componente esférica del potencial y E_l un parámetro

2. en la región intersticial se utiliza como base una expansión en ondas planas:

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (1.29)$$

en donde V es el volumen de la celda, \vec{G} son vectores de la red recíproca, $C_{\vec{G}}$ son los coeficientes de expansión, y \vec{k} es el vector de onda en la primera zona de Brillouin.

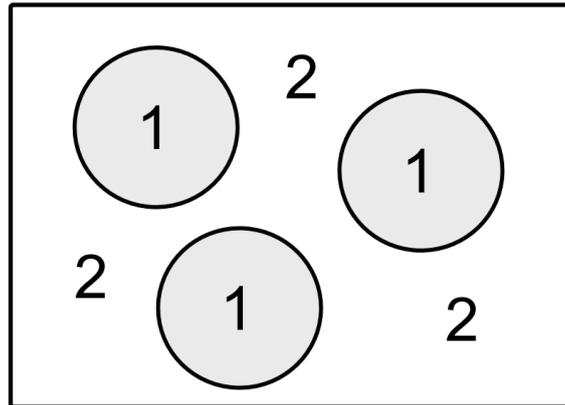


Figura 1.3: Partición de la celda unidad en el método APW: 1) esferas atómicas y 2) región intersticial.

De esta forma se satisface el teorema de Bloch, y se respeta que las autofunciones se comporten en forma similar a las atómicas en las proximidades de los núcleos atómicos y como ondas planas en las regiones interatómicas. Sin embargo, esta solución dual no garantiza la continuidad de la función en el borde de las esferas atómicas. Haciendo un desarrollo de las ondas planas en armónicos esféricos se puede demostrar que la continuidad en los bordes dados por R_i se impone la siguiente relación entre los coeficientes:

$$A_{l,m}^{\alpha} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{V} u_l^{\alpha}(E_l, R_{\alpha})} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} J_l(|\vec{G} + \vec{k}| R_{\alpha}) Y_{l,m}^*(\vec{G} + \vec{k}) \quad (1.30)$$

Por lo tanto, los coeficientes variacionales son $C_{\vec{G}}$ y E_l y con ellos se rotulan las diferentes funciones APW $\phi_{C_{\vec{G}}, E_l}^{APW}$ que satisfacen las expresiones 1.28 y 1.27 en las respectivas regiones y son continuas en los bordes de las esferas atómicas. Consecuentemente una solución general a las ecuaciones de Kohn-Sham consiste en una combinación lineal del tipo:

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{C_{\vec{G}}, E_l} C_{C_{\vec{G}}, E_l} \phi_{C_{\vec{G}}, E_l}^{APW} \quad (1.31)$$

Debemos notar que, en principio, hay infinitos términos en el desarrollo 1.31. En

la práctica se trunca esta suma en un valor l_{max} . Para un l_{max} dado, $Y_m^{l_{max}}(\theta, \phi)$ puede tener a lo sumo $2l_{max}$ nodos a lo largo de un círculo lo suficientemente grande (esto es $\theta = 0 \rightarrow 2\pi$ para cualquier valor de ϕ fijo) de la esfera i de menor R_{MT} . Convertido en nodos por unidad de longitud, esto es, $2l_{max}/2\pi R_i = l_{max}/\pi R_\alpha$. La onda plana con el periodo más corto $2\pi/K_{max}$ tiene $2/(2\pi/K_{max}) = K_{max}/\pi$ nodos por unidad de longitud. El corte para las ondas planas (K_{max}) y para las funciones angulares (l_{max}) es comparable si el número de nodos por unidad de longitud es idéntico. Esto trae a la condición $l_{max} = R_\alpha K_{max}$ [Cottenier 2013]. Un valor finito para l_{max} significa que cada APW en la frontera de la esfera no será exacto. Esto implica que en el cálculo $l_{max} = R_\alpha K_{max}$ será un parámetro a converger. No es útil hacer l_{max} más grande que la condición $R_\alpha K_{max}$, pues podría conducir al comportamiento inestable en la frontera de la esfera.

Por último, debemos mencionar que si bien el método APW (y sus desarrollos posteriores) es un método en que se consideran todos los electrones del sistema (métodos *all electron*), no todos son tratados de la misma manera. Los estados electrónicos se dividen en tres categorías: carozo (core), semi-semi-carozo (semi-core), y valencia. Los estados de carozo están completamente confinados en las esferas atómicas y se los considera esféricamente simétricos. Por el contrario, los electrones de los estados de valencia están (parcialmente) deslocalizados. Los estados de semi-carozo (usualmente tienen un número cuántico principal menor en una unidad al de los estados de valencia) requieren una especial atención, puesto que no se encuentran completamente confinados en cada esfera atómica. La distribución espacial de los estados electrónicos tiene una correlación con la energía, siendo los estados de valencia los de mayor energía (ver figura 1.4). Es por ello que en los métodos de cálculo se utiliza una energía de referencia (o de corte) para distinguir los estados de valencia y de carozo, partiendo de aquellos correspondientes al átomo libre.

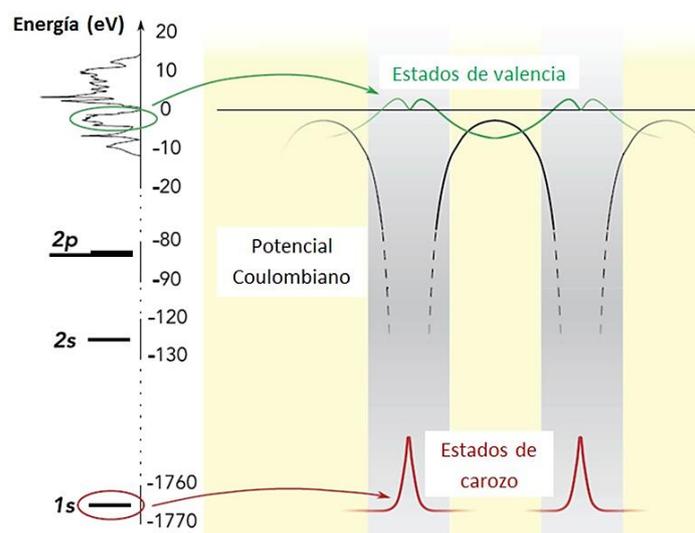


Figura 1.4. Representación esquemática de los estados electrónicos para un átomo en un sólido. Los estados de valencia están deslocalizados en el sólido (línea verde), ya que las funciones de onda atómicas se superponen. Los estados de menor energía (línea roja) tienen energías dos órdenes de magnitud menores que los estados de valencia, y están fuertemente localizados cerca del núcleo, sin superposición entre átomos. Figura tomada de [Quintero 2018].

Si bien el método APW es muy preciso, presenta la desventaja que las funciones APW son soluciones de la ecuación radial de Schrödinger solo para la energía E_l . Esta energía no está fijada, puesto que es parte de lo que se debe determinar, para lo cual debe proponerse un valor inicial de E_l para obtener los valores $u_l^\alpha(\vec{r})$ y realizar un procedimiento iterativo [Richard 2012], lo cual puede resultar computacionalmente costoso. Una forma corregir este problema es introduciendo orbitales locales (lo's), los cuales se incorporan en la variante del método APW propuesta por Sjöstedt *et al.* [Sjöstedt 2000]. En esta variante se toma la base APW y se fija el parámetro E_l , evitando el problema de desconocimiento a priori de la energía, pero a costa de perder un grado de libertad variacional, que se recupera incorporando los orbitales locales:

$$\phi_{lo}(r) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ (A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_{1,l})) Y_m^l(\vec{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (1.32)$$

donde el índice α indica que la función es no nula sólo dentro de la α -ésima esfera atómica (de allí la denominación local). La nueva base, que consiste en las funciones APW modificadas más las funciones $\phi_{lo}(\vec{r})$ se llama APW+lo. En este caso los coeficientes $A_{lm}^{\alpha,lo}$ y $B_{lm}^{\alpha,lo}$ se determinan a partir de la normalización y con la condición de que los orbitales locales se anulen en el borde de las regiones atómicas. Las energías $E_{1,l}$ empleadas en 1.32 corresponden a las de la última banda ocupada o semiocupada por electrones (banda de valencia). Esta modificación del método APW original no incrementa apreciablemente el tiempo computacional, puesto que resultados precisos no requieren de un aumento significativo de la base de autofunciones, Así, con una base APW+lo de un tamaño similar a una base APW se tienen buenas predicciones, con la ventaja que no se tiene la dependencia con la energía E .

Una segunda modificación al método APW que incorpora mayor libertad variacional y corrige el problema de encontrar $u_l^\alpha(r', E)$ para una energía E_k^n es el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (LAPW, *Linearized Augmented Plane Waves*). En este caso, las funciones de la base en el interior de las esferas atómicas son combinaciones lineales de las funciones $u_l^\alpha(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\vec{r})$ y de sus derivadas respecto a la energía, \dot{u}_l . Para ello, se expande en serie de Taylor $u_l^\alpha(r', E)$ a partir de una energía E_0 :

$$u_l^\alpha(\vec{r}', E) = u_l^\alpha(\vec{r}', E_0) + (E - E_0) \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_0) + O(E - E_0)^2 \quad (1.33)$$

$$\text{donde } \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_0) = \left. \frac{\partial u_l^\alpha(\vec{r}', E_0)}{\partial E} \right|_{E=E_0}$$

De esta forma, las funciones LAPW tienen la forma:

- En la región intersticial (1) se utiliza como base ondas planas de la forma:

$$\phi_{k,e} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}. \quad (1.34)$$

-Y dentro de cada esfera atómica α :

$$\phi_{k,e} = \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha,k+K} u_l^\alpha(\vec{r}', E_0) + B_{lm}^{\alpha,k+K} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_0)] Y_m^l(\vec{k}') \quad (1.35)$$

La combinación lineal de estas dos funciones u_l^α y \dot{u}_l^α constituyen la linealización de la función radial, y de allí el cambio de APW a LAPW. Los coeficientes $A_{lm}^{\alpha,k+K}$ y $B_{lm}^{\alpha,k+K}$ se determinan requiriendo continuidad en frontera de las regiones atómicas e Intersticial.

La precisión de la base de ondas planas linealizadas también queda determinada por $R_\alpha K_{max}$, se puede utilizar el mismo criterio para las bases APW o LAPW. Sin embargo, una mejor magnitud para establecer la precisión del cálculo al truncar la base es el producto entre el radio de *muffin-tin* más pequeño y el mayor valor del vector de onda K_{max} , esto es $R_\alpha^{min} K_{max}$ llamado parámetro de corte. Comparado con una base de ondas planas, la base LAPW puede ser mucho más pequeña. Las escalas del tiempo del cálculo (determinado principalmente por la diagonalización de la matriz) va con la tercera potencia del tamaño de la base, lo que hace a LAPW con respecto a ondas planas sean 2 o 3 veces más rápido.

En el método LAPW también se incorporan a la base funciones adicionales a fin de incrementar su flexibilidad y disminuir el tiempo de cómputo. Tales funciones se utilizan para dar mayor versatilidad a la base en las regiones atómicas para mejorar el tratamiento de los estados de semi-carozo (semi-core). Estas funciones consisten en una combinación lineal de dos funciones radiales a dos energías diferentes y una derivada:

$$\phi_{LO}(r) = \begin{cases} 0 & \vec{r}' \in I \\ (A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_{1,l})) Y_m^l(\vec{r}') & \vec{r}' \in S_\alpha \\ + (C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(\vec{r}', E_{2,l})) Y_m^l(\vec{r}') & \vec{r}' \in S_\alpha \end{cases} \quad (1.36)$$

A estas funciones $\Phi_{LO}(\vec{r})$ también se las denomina orbitales locales, y las distinguimos de los introducidos en APW denotándolos con letras mayúsculas. La incorporación de estas funciones resulta útil en casos donde estados con igual l y distinto n son tratados como estados de valencia mediante el método LAPW. En este sentido, al incorporar las funciones $\Phi_{LO}(\vec{r})$ la energía $E_{1,l}$ referirá a los estados energéticamente menos profundos (valencia) y $E_{2,l}$ a los más profundos (semi-carozo). Como estas funciones no se conectan con las ondas planas de la región intersticial no tienen dependencia con \vec{k} o \vec{K} . Los coeficientes del desarrollo en las esferas se determinan a partir de la condición de normalización y considerando la continuidad en el borde de las regiones atómicas [Singh 2006].

El método LAPW+LO cuenta con la ventaja de la base LAPW, según la cual se trabaja con energías fijas en cada esfera, y además la incorporación de las funciones $\Phi_{LO}(\vec{r})$ mejora la precisión de los cálculos a cambio de un leve aumento del tamaño de la base.

Para concluir señalaremos que la máxima eficiencia computacional se logra usando bases mixtas LAPW+LO/APW+lo ajustadas al sistema que se desea estudiar en particular.

En su forma más general, el método LAPW expande el potencial en ambas regiones en la forma:

$$V(r) \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{dentro de la esfera} \\ \sum_k V_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & \text{fuera de la esfera} \end{cases} \quad (1.37)$$

De esta manera, al no realizarse aproximaciones de forma para el potencial, el método recibe el nombre de Full-Potential (FP) y de allí el nombre completo. FP-LAPW+LO. Los coeficientes V_{lm} del desarrollo del potencial se obtienen gracias a la solución del problema de contorno. En las primeras implementaciones del método no se empleaba la expansión (1.37), sino que se utilizaba una aproximación conocida como "muffin-tin", la cual consistía en tomar sólo los términos $l = m = K = 0$, lo cual es equivalente a tomar para el potencial un promedio esférico en el interior de las esferas (sin dependencia angular), y un promedio volumétrico en los intersticios. Esta aproximación era muy buena en estructuras compactas como la F.C.C. y la H.C.P., aceptable en estructuras como la B.C.C., y no muy confiable en estructuras abiertas, asimétricas o de baja coordinación.

1.8. Método de pseudopotenciales y ondas planas.

Aún con las capacidades de cómputo actuales, es muy difícil calcular la función de onda para todos los electrones en el sólido. La aproximación de Born-Oppenheimer permite reducir los grados de libertad del problema al desacoplar el movimiento electrónico del de los núcleos. Asimismo, las ecuaciones de Kohn-Sham permiten una implementación eficaz de DFT. Pero aun cuando solo se contemplan los grados de libertad electrónicos, el problema puede ser extremadamente complejo como para que el cálculo sea accesible.

Una forma de simplificar el problema, muy útil en el cálculo de determinadas propiedades, es recurrir a los pseudopotenciales. Es bien sabido que los electrones más internos, más profundos en energía, los de carozo, están fuertemente ligados y localizados y no se hibridizan con otros estados electrónicos. Su manifestación principal es apantallar el potencial nuclear. Los electrones responsables de las interacciones interatómicas, los que dan lugar a la mayoría de las propiedades físicas y químicas de un sistema, son los de valencia.

La idea detrás de los pseudopotenciales es simple: reemplazar el potencial electrónico en las proximidades de los núcleos por un potencial efectivo, que reduzca la complejidad del problema y centrarse en el cálculo del potencial asociado a los electrones de valencia. De esta forma, un pseudopotencial unifica el potencial nuclear con el de los electrones de las capas internas del átomo en un potencial efectivo conjunto. Este potencial efectivo se construye con una forma suave en el entorno del núcleo de un átomo (donde fijamos el origen de coordenadas) para describir a los electrones cercanos a dicho núcleo, mientras que a partir de una cierta distancia al

origen se calcula el potencial asociado a los electrones de valencia sin ninguna aproximación de forma y las pseudofunciones de onda necesitan sólo reproducir las funciones de onda de los electrones de valencia [Singh 2006].

Los pseudopotenciales presentan las siguientes propiedades:

1. El pseudopotencial debe reproducir los autovalores correspondientes de un cálculo de todos los electrones.
2. La pseudofunción de onda, debe ser idéntica a la función de onda “real” de valencia fuera de un radio de corte r_c elegido.
3. La pseudofunción de onda ha de poseer la misma cantidad de carga en la región interior que el sistema real.
4. Los autovalores de energía de los electrones que quedan descritos por el pseudopotencial han de ser los mismos que para los electrones de valencia del átomo.

El comportamiento de los pseudopotenciales y las pseudofunciones de onda indicado por las propiedades anteriores se representa esquemáticamente en la Figura 1.5. Puede observarse que para radios mayores que r_c el pseudopotencial coincide con el potencial obtenido mediante el cálculo con todos los electrones. Así mismo, la pseudofunción de onda coincide con la función de onda “real” de valencia fuera del radio r_c .

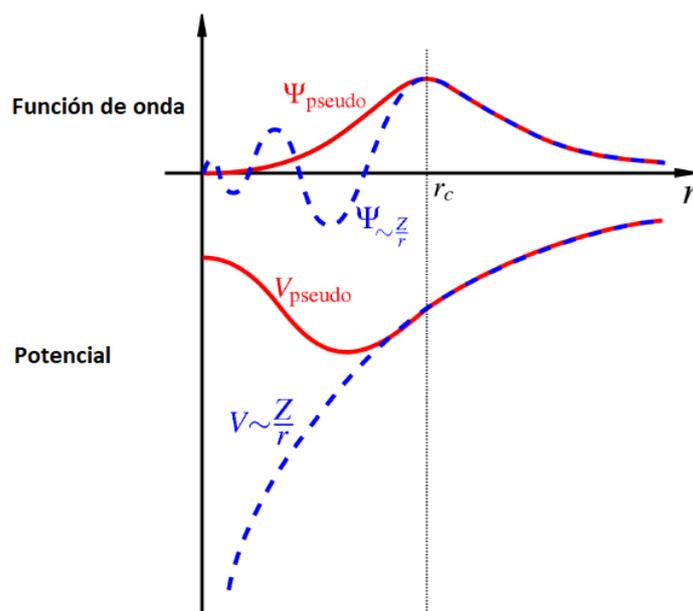


Figura 1.5. La función de onda (líneas continuas), y los correspondientes pseudopotenciales y pseudo-función de onda (líneas interrumpidas).

1.9. Parámetros hiperfinos.

En este trabajo vamos a estudiar sistemas caracterizados por un cierto desorden estructural y/o magnético. Del estudio de múltiples configuraciones estructurales, electrónicas y magnéticas determinaremos la de equilibrio (aquella de menor energía). Y debemos asegurarnos de que esa estructura sea compatible con la correspondiente a la muestra. El problema que surge es que las diferencias estructurales entre diferentes configuraciones magnéticas o diferentes distribuciones de iones en las redes huésped son extremadamente pequeñas y no pueden ser distinguidas por técnicas como difracción de rayos X. En este aspecto, las técnicas hiperfinas, como la espectroscopia Mössbauer (EM), han sido ampliamente utilizadas para determinar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de impurezas o átomos constituyentes de diferentes tipos de sistemas [Darriba, 2014]. Lo que hace particularmente interesante a este tipo de técnicas es su capacidad para medir simultáneamente propiedades relacionadas con la simetría de carga, así como propiedades magnéticas en el sitio de un núcleo-sonda. En el caso de EM, dos de los isótopos más comúnmente empleados son el ^{57}Fe y el ^{119}Sn , lo cual hace que esta técnica sea particularmente adecuada para estudiar sistemas como las ferritas y los calcogenuros dopados con Sn. La utilización de EM permite obtener información relacionada con la configuración electrónica y magnética en el sitio del núcleo-sonda (^{57}Fe y ^{119}Sn) y su entorno próximo a escala nanoscópica [Schatz, 1996; Kaufmann, 1979; Lerf, 1987]. La combinación de experimento y teoría permite obtener toda la información que contienen los resultados experimentales y dar confianza a las estructuras de equilibrio predichas por los cálculos. Para esto, se plantean diferentes escenarios estructurales y electrónicos para cada sistema en estudio y de la comparación teoría-experimento se determinará cuál es el escenario estructural, electrónico y magnético que mejor reproduce los resultados experimentales.

Por esto daremos una muy breve introducción a los parámetros que pueden ser medidos mediante EM y como calcularlos a partir de métodos de primeros principios basados en DFT.

1.9.1. El corrimiento isomérico (*IS*).

La interacción monopolar eléctrica entre un núcleo (con radio cuadrático medio R^2) y su entorno tiene su origen en la interacción entre la distribución de carga nuclear $Z e R^2$ y la densidad de carga electrónica en el sitio del núcleo-sonda $e\rho_s(0)$. El corrimiento isomérico (*IS*) es un observable que proporciona información sobre el enlace químico del átomo-sonda, que depende fuertemente del entorno cristalino. El *IS* está dado por [Schatz, 1996; Kaufmann, 1979; Lerf, 1987; Gütlich, 2011]:

$$IS = \alpha (\rho_A(0) - \rho_B(0)) \quad (1.38)$$

donde ρ_A y ρ_R son las densidades electrónicas en el sitio del núcleo-sonda en dos entornos diferentes, ellos son el absorbente (*A*, el sistema en estudio) y el material de referencia (*R*, Fe B.C.C. para el caso de la sonda ^{57}Fe y SnO_2 para el caso de ^{119}Sn). El parámetro α es una constante cuyo valor reportado varía entre 0.25 y 0.32 a.u.³/mm para el caso del estado excitado de 14 keV del ^{57}Fe [Mudarra, 2011; ElKhalifi, 2016]. En el marco de los cálculos realizados en esta Tesis, y a fin de usar un valor de α confiable que permita “traducir” de los valores obtenidos del cálculo para ρ_A y ρ_R a *IS* y comparar

con el determinado experimentalmente. En el caso del ^{57}Fe el valor que usaremos es $\alpha = -0.272$ a.u. $^3/\text{mm}$ y $\alpha = -0.072$ a.u. $^3/\text{mm}$ para el ^{119}Sn .

1.9.2. El desdoblamiento Cuadrupolar (QS).

El desdoblamiento cuadrupolar (QS) surge de la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear con un gradiente de campo eléctrico (GCE) originado en la asimetría de la densidad de carga en el entorno subnanoscópico del núcleo sonda y por lo tanto es una "huella dactilar" de la simetría de carga alrededor del núcleo-sonda.

Para el caso del estado excitado de 14 keV, $I = 3/2$ del ^{57}Fe y del estado excitado de 23,875 keV, $I = 3/2$ del ^{119}Sn el QS viene dado por [Schatz, 1996; Gütlich, 2011]:

$$QS = \frac{eQ}{2} V_{ZZ} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (1.39)$$

donde η es el llamado parámetro de asimetría y está definido como:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (1.40)$$

En las expresiones anteriores e es la carga elemental, Q es el momento cuadrupolar nuclear del estado excitado de 14 keV del ^{57}Fe ($Q(^{57}\text{Fe}) = -0,16$ b [Martínez, 2001]) y del estado excitado de 23,875 keV del ^{119}Sn ($Q(^{119}\text{Sn}) = -0,109$ b [Haas 1993] y V_{XX} , V_{YY} y V_{ZZ} son las componentes principales del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) diagonalizado con la convención $|V_{XX}| < |V_{YY}| < |V_{ZZ}|$. El tensor GCE es un tensor simétrico de segundo rango y traza nula ($V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$), cuyas componentes principales son las derivadas segundas (con respecto a las coordenadas espaciales) del potencial colombiano $V(\vec{r})$ generado por la densidad de carga en el entorno del sitio donde se calcula o mide. Las componentes del tensor GCE pueden calcular de la densidad electrónica del sistema a partir de:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{vol} \frac{n(\vec{r})(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d\vec{r}}{r^5} \quad (1.41)$$

1.9.3. El campo hiperfino (B_{HF}).

Para el caso en el cual el sistema presenta un orden magnético, lo que se observa en un experimento Mössbauer es una interacción cuadrupolar eléctrica y magnética combinada. Las magnitudes que pueden obtenerse en este caso son, además del IS , el corrimiento cuadrupolar (ϵ) y el campo magnético hiperfino (B_{HF}). El B_{HF} es una medida de la configuración magnética y la polarización de espín en el sitio del núcleo-sonda. El B_{HF} se puede expresar como una suma vectorial de tres componentes: el término dipolar, el término orbital y el término de contacto (o de Fermi B_C , el cual es proporcional a la polarización de espín en el sitio de la sonda). Para el Fe, los términos orbital y dipolar son mucho más pequeños que el término B_C (B_C es aproximadamente un orden de magnitud mayor que los términos dipolar y orbital). Por lo tanto, en una muy buena aproximación se puede escribir que $B_{HF} = B_C$.

En este punto debemos mencionar que DFT da una (severa) subestimación de B_C en sitios de metales de niveles $3d$ [Coehoorn, 1996; Novák, 2003]. La razón de esta

deficiencia está relacionada con la insuficiente descripción de la polarización de espín en el sitio del núcleo de estos elementos. Este problema se observa por supuesto para el caso del Fe. A lo largo de los años se han hecho varios intentos para calcular correctamente B_C en sitios Fe. Dado que la predicción DFT para los momentos magnéticos de los átomos de está en mucho mejor acuerdo que para B_C , Novak y Chlan [Novak, 2010] propusieron una fórmula semiempírica para B_C . En este modelo se obtienen las polarizaciones de los orbitales $3d$ (μ^{3d}) y $4s$ (μ^{4s}) del Fe, y B_C se puede expresar como su combinación lineal:

$$B_C = \alpha\mu^{3d} + \beta\mu^{4s} \quad (1.42)$$

Los coeficientes α y β se calculan por comparación del campo hiperfino determinado experimentalmente con los obtenidos de forma teórica para varios compuestos de hierro. A partir de este estudio, Novak y Chlan obtuvieron los valores de $\alpha = -16,92 \text{ T}/\mu_B$ y $\beta = 1229 \text{ T}/\mu_B$ [Novak, 2010]. Para el cálculo de los campos magnéticos hiperfinos en los sitios Fe se empleará la ecuación (1.39) en conjunto con los valores previamente indicados de α y β .

1.10. Referencias.

[Albers 2009] R. C. Albers, N. E. Christensen and A. Svane. Hubbard-U band-structure methods. *Journal of Physics: Condensed Matter*. (2009) 21, 343201.

DOI: [10.1088/0953-8984/21/34/343201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/34/343201)

[Anisimov 1991a] V. I. Anisimov, J. Zaanen, J. and O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I *Phys. Rev. B*, vol. 44, p. 943–954, 1991.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>

[Anisimov 1991b] V.I. Anisimov and O. Gunnarsson. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. *Phys. Rev. B* (1991) 43, 7570–7574.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.7570>

[Anisimov 1993] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B* (1993) 48, 16929–16934. DOI:

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16929>

[Anisimov 1997] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. *Journal of Physics: Condensed Matter* (1997) 9, 767.

DOI: [10.1088/0953-8984/9/4/002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/4/002)

[Aryasetiawan 2006] F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, and U. Schönberger. Calculations of Hubbard U from first-principles. *Phys. Rev. B* (2006) 74, 125106.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.125106>

[Barth 1972] U von Barth and L Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Solid State Phys.* (1972) 5, 1629.
DOI: [10.1088/0022-3719/5/13/012](https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012)

[Becke 1988] A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* (1988) 38, 3098.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>

[Born 1927] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln (On the Quantum Theory of Molecules). *Annalen der Physik* (1927) 84, 457.
DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>

[Ceperley 1980] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* (1980) 45, 566.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>

[Chachiyo 2016] Teepanis Chachiyo. Simple and accurate uniform electron gas correlation energy for the full range of densities. *The Journal of Chemical Physics.* (2016) 145, 021101.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4958669>

[Cococcioni 2005] Cococcioni, M.; De Gironcoli, S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* (2005) 71, 035105.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105>

[Coehoorn, 1996] Coehoorn, R. Improved analysis of hyperfine fields in Fe, Co and Ni, and application to orbital magnetism in intermetallic compounds. *J. Magn. Magn. Mater* (1996), 159, 55-63.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00605-2](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00605-2)

[Cottenier 2013] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, (2002-2013) (2nd edition).*

[Darriba 2014] G. N. Darriba, E. L. Muñoz, L. A. Errico, and M. Rentería. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118, 19929-19939.

[Dirac 1930] P. A. M. Dirac. *Quantum Mechanics of Many-Electron Systems.* *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26, 376 (1930).

[El Khalifi, 2016] El Khalifi, M.; Lippens, P. E. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 28375– 28389.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07209>

[Fermi 1928] E. Fermi. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeit. fur. Physik* 48, 73 (1928).

[Gerstein 2003] Bernard C. Gerstein. Nuclear Magnetic Resonance (NMR). (2003) 3, 701-720.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00493-2>

[Gütlich 2011] Gütlich, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X. "Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry". Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. (2011).

[Hammer 1999] B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B* (1999) 59, 7413.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7413>

[Hartree 1928] D.R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24 (1928) 89-110.

[Hass 1993] H. Hass, M. Menninger, H. Andreasen, S. Damgaard, H. Grann, F.T. Pedersen, J.W. Petersen, G. Weyer, *Hyperfine Interactions* 15/16 (1993) 215.

[Heiden 1969] Hedin, L. S. Lundqvist in. *Solid State Physics* (1969) 23, 1.

[Hohenberg 1964] H. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

[Jones 1989] R.O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics* (1989) 61, 689.

DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>

[Karlsson 2010] K. Karlsson, F. Aryasetiawan and O. Jepsen. Method for calculating the electronic structure of correlated materials from a truly first-principles LDA+U scheme. *Phys. Rev. B* (2010) 81, 245113.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.245113>

[Kaufmann, 1979] Elton N. Kaufmann and Reiner J. Vianden. The electric field gradient in noncubic metals. *Rev. Mod. Phys.* (1979) 51, 161–214.

DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.51.161>

[Kohn 1965] W. Kohn and L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* (1965) 140, A1133.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

[LAPW] Karlheinz Schwarz. "Computation of Materials Properties at the Atomic Scale. Selected Topics in Applications of Quantum Mechanics". Chapter 10, 2015. <http://dx.doi.org/10.5772/59108>; P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.* 136, B864 (1964). [Kohn, 1965] W. Kohn and L. J. Sahm. *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965); V. Kumar, O. K. Andersen, A. Mookerjee. "Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations". World Scientific, 1992; R. M. Martin. "Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods". Cambridge University Press, 2004; D. Scholl and J. Steckel.

“Density Functional Theory: A Practical Introduction”. Wiley & Sons, 2009; F. Jensen. “Introduction to Computational Chemistry”. Wiley, 1999; C. J. Cramer. “Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models”. Wiley, 2002; M. Meyer and V. Pointikis. “Computer Simulation in Materials Science. Interatomic Potentials, Simulation Techniques and Applications”. Kluwer Academic Publishers 1999; K. Ohno, K. Esfarjani and Y. Kawazoe. “Computational Materials Science. From Ab-initio to Monte-Carlo Methods”. Springer 2000; Madsen, G. K. H.; Iaha, P.; Schwarz, K.; Sjöstedt, E.; Nordström, L. Phys. Rev. B 2001, 64, 195134; [Singh, 1994] D.J. Singh. “Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method”. Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/Londres (1994); Sjöstedt, E.; Nordström, L. and Singh, D. J. Solid State Commun. 2000, 114, 15–20; Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., Trickey S. B. Computer Physics Communication. 1990; 59, 399; [Andersen, 1975] Andersen O. K. Physical Review B, 1975; 12, 3060.

[Lerf, 1987] Lerf, A. and Butz, T. Angew. chem., Int. Ed. Engl. 1987, 26, 110–126.

[Liu 2015] Kuo Liu, Alexandre I. Rykov, Junhu Wang, Tao Zhang. Chapter One - Recent Advances in the Application of Mössbauer Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis. (2015) 15, 1-142.

DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2015.09.001>

[Martin 2004] Martin, R. M. Electronic structure: basic theory and practical methods. Cambridge university press. (2020).

[Martínez, 2001] Martínez-Pinedo, G.; Schwerdtfeger, P.; Caurier, E.; Langanke, K.; Nazarewicz, W.; and Söhnel. Nuclear quadrupole moment of ^{57}Fe from microscopic nuclear and atomic calculations. T. Phys. Rev. Lett (2001) 87, 062701.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.062701

[Mohn 2001] P. Mohn, C. Persson, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák, and H. Eschrig. Correlation Induced Paramagnetic Ground State in FeAl. Phys. Rev. Lett. (2001) 87, 196401.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.196401>

[Mørup 2011] S. Mørup, M.F. Hansen, C. Frandsen. Magnetic Nanoparticles. (2011) 1, 437-491.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374396-1.00036-2>

[Mударra, 2011] A. M. Mudarra Navarro, C. Rodríguez Torres, L. A. Errico. A. Calibration of the isomer shift of the 14.4 keV transition of ^{57}Fe . Hyperfine Interact. (2011) 202, 17–121.

DOI: 10.1007/s10751-011-0366-9

[Novák, 2003] Novák, P.; Kuneš, J.; Pickett, W. E.; Ku, W.; and Wagner, F. R. Self-interaction correction and contact hyperfine field. Phys. Rev. B (2003) 67, 140403.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.140403>

[Novák, 2010] P. Novák and V. Chlan. Contact hyperfine field at Fe nuclei from density functional calculations. *Phys. Rev. B* (2010) 81, 174412.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174412>

[Perdew 1980] David C. Langreth and John P. Perdew. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Phys. Rev. B* (1980) 21, 5469.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.5469>

[Perdew 1981] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* (1981) 23, 5048.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>

[Perdew 1992a] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* (1992) 45, 13244.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>

[Perdew 1992b] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys.Rev. Lett.* (1992) 46, 6671.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>

[Perdew 1996] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* (1996) 77, 3865.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

[Perdew 1997] Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 1396, 1997.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>

[Perdew 2008] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* (2008) 100, 136406.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>

[Perdew, 1999] J. P. Perdew, S. Kurth, A., Zupan, y P. Blaha. *Phys. Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation.* *Rev. Lett.*, vol. 82, p. 2544–2547, 1999.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2544>

[Quintero 2018] J. J. Melo Quintero. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La plata, 2018.

[Richard 2014] D. Richard. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La plata, 2014.

[Schatz, 1996] Schatz, G. and Weidinger, A. "Nuclear Condensed Matter Physics-Nuclear Methods and Applications". Wiley, Chichester, 1996.

[Singh 2006] D. Singh, H. Krakauer y C. S. Wang. Accelerating the convergence of self-consistent linearized augmented-plane-wave calculations. Phys. Rev. B, 34, 8391, 1986. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.8391.

[Sjöstedt 2000] E. Sjöstedt, L. Nordström, y D. Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid State Communications, vol. 114, páginas 15–20, 2000. DOI: 10.1016/S0038-1098(99)00577-3.

[Slater 1937] J. C. Slater. Wave Functions in a Periodic Potential. Phys. Rev. 51, 846, 1937. DOI :<https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>

[Solovyev 1994] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, and V. I. Anisimov. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. Phys. Rev. B (1994) 50, 16861–16871. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.16861>

[Szabo 1996] Szabo, A., & Ostlund, N. S. Modern quantum chemistry Dover Publication. New York. (1996) 39.

[Tao 2003] J. Tao, J.P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. Phys. Rev. Lett., vol. 91, p. 146401, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>

[Thomas 1927] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (1926) 23, 542. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>

[Timrov 2018] Iurii Timrov, Nicola Marzari and Matteo Cococcioni. Hubbard parameters from density-functional perturbation theory. Phys. Rev. B (2018) 98, 085127. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.085127>

[Tolba 2018] Sarah A. Tolba, Kareem M. Gameel, Basant A. Ali, Hossam A. Almossalami and Nageh K. Allam. The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications. (2018) DOI: 10.5772/intechopen.72020

[Vosko 1983] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Canadian Journal of Physics (1983) 58, 1200. DOI: <https://doi.org/10.1139/p80-159>

[Wu 2006] Zhigang Wu and R. E. Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*. (2006) 73, 235116.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>

[Zhang 1998] Yingkai Zhang and Weitao Yang. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Phys. Rev. Lett.* (1998) 80, 890.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.890>

CAPÍTULO 2

Metodología.

Presentados los métodos de cálculo, en este capítulo discutiremos la metodología empleada para el estudio de los sistemas bajo investigación, las ferritas de Zn, Mg y Fe tanto en volumen como superficie y los calcogenuros Sb-Te puros, dopados y con defectos. Inicialmente, presentaremos las estructuras cristalinas de estos sistemas, para luego discutir los detalles técnicos de los cálculos y la simulación de cada sistema. Debemos tener en cuenta que para estos estudios se emplearon dos métodos diferentes para resolver las ecuaciones de Khon-Sham: el FP-LAPW+LO y PP-PW. El primero es un método a potencial completo, no hace aproximaciones para el potencial y es reconocido como uno de los más precisos para la determinación de la estructura electrónica de sólidos en el marco de DFT, pero es computacionalmente muy costoso en cuanto a recursos y tiempos, sobre todo para estudiar sistemas con baja simetría o dimensionalidad (en el caso de superficies, representar el vacío tiene un elevado costo computacional). El método PP-PW es un método altamente paralelizable y mucho más flexible para el estudio de sistemas con baja simetría, alto número de átomos o sistemas de baja dimensionalidad. Pero su aplicación debe ser más cuidadosa. Por eso discutiremos como emplear ambos códigos y la estrategia para que se complementen entre sí.

2.1. El modelo de supercelda para estudiar defectos, desorden y superficies.

Las propiedades de los materiales a dimensión atómica, es decir, en la escala nanométrica o subnanométrica, quedan determinadas esencialmente por la estructura electrónica del sistema en estudio. En tal caso, para representar el material de interés (sea un sólido, una superficie o una molécula) se emplea una colección de átomos que desempeñar el papel de “bloques de construcción”. Es importante tener cuenta que, en la práctica, es necesario asumir una estructura atómica idealizada en el estudio teórico, que se desvía (en mayor o menor medida) de la estructura real que se estudia experimentalmente. Un sólido ideal es un cristal perfecto que puede ser caracterizado o construido a partir de una celda unitaria que se repite hasta el infinito en las tres dimensiones. Es decir, se asumen condiciones de frontera/contorno periódicas. Sin embargo, un cristal real es finito. Una muestra cristalina a menudo es un policristal que consiste en pequeños dominios cristalinos. Incluso si los experimentos se llevan a cabo sobre un monocristal, todavía tiene una superficie e imperfecciones (como defectos o impurezas). En un experimento, puede haber problemas adicionales, como por ejemplo la estequiometría, que puede no ser perfecta, o en el arreglo atómico, que puede desviarse del orden idealizado. Por ejemplo, los átomos en la superficie de un material tienen un número de coordinación diferente al de los átomos en el interior del volumen, teniendo entonces una coordinación y un entorno cristalino diferente. En consecuencia, estos átomos pueden moverse a una posición diferente al caso del volumen. Si la relación entre el número de átomos en la superficie es despreciable frente al número de átomos en volumen, y no se está interesado en estos átomos en la superficie, se puede usar (en buena aproximación) las condiciones de contorno periódicas para calcular muchas propiedades. En el caso que se quiera modelar una superficie, ya no es posible usar estas condiciones de contorno.

El concepto (o modelo) de supercelda permite simular (siempre en forma aproximada) algunos aspectos de un sistema real que contiene algún defecto o dopante en una dada concentración o superficies [Scholl 1999, Schwarz 2015]. El modelo consiste en usar, en lugar de la celda unitaria, una supercelda que consiste en agrandar esta celda en cada dirección. Por ejemplo, uno puede generar una unidad de repetición de un dado cristal formando una supercelda de dimensiones $n_a \times m_b \times w_c$ (donde a , b , c son los parámetros de red y m , n y w el número de repeticiones en cada dirección) a partir de la celda unidad, dando lugar a una celda que contiene $n \times m \times w$ veces átomos de la celda unitaria. La Figura 2.1 muestra este caso para una celda tetragonal. En esta supercelda se puede, por ejemplo, simular un defecto como eliminar un átomo o sustituir un átomo por otro (simulando una sustitución) o añadir vacío en una dirección de la celda para representar una superficie.

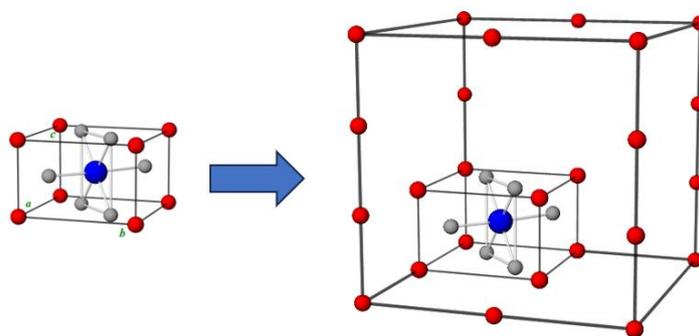


Figura 2.1. Diagrama esquemático de la generación de una celda de dimensiones $2a \times 2a \times 3c$ a partir de una celda tetragonal.

El uso de superceldas (gracias al incremento de las capacidades de cálculo y el desarrollo de nuevos y más eficientes códigos) está aumentando constantemente, ya que permite un modelado más realista de muchos tipos de sistemas. Incluso, con superceldas de unos pocos cientos de átomos se pueden estudiar sistemas que presentan cierto desorden, sea estructural o magnético. Debemos remarcar que en el modelo de supercelda aún se emplea la simetría traslacional y las condiciones de contorno, por lo cual aún se introduce un orden artificial, ya que, por ejemplo, un defecto siempre va a tener una imagen periódica en las celdas vecinas. Cuanto más grande se pueda hacer la supercelda, menos interacción habrá entre defectos, pero esto requiere un mayor esfuerzo computacional. Por lo cual siempre se debe realizar un compromiso entre recursos y tiempos computacionales y bondad del modelo.

Si el objetivo es estudiar una superficie, el modelo sería tomar una parte (una “rebanada”) del material, de forma tal que sea infinito en dos dimensiones, pero finito a lo largo de la superficie normal. Es decir, aprovechar las condiciones de contorno en dos dimensiones, pero no en la tercera. Si bien hay algunos códigos en los que se implementa esta técnica, en la mayoría de los casos se estudian superficies aplicando las condiciones de contorno periódicas en las tres dimensiones, y este es el enfoque que discutiremos. La idea básica se ilustra en la Figura 2.2, donde la supercelda contiene átomos a lo largo de solo una fracción de la dirección vertical. Los átomos en la parte central de la supercelda “llenan” todo el espacio en las direcciones x e y , pero se ha dejado un espacio vacío por encima y por debajo de la capa de átomos en la dirección z .

Este modelo se denomina *slab* ya que, cuando la supercelda se repite en las tres dimensiones, define una serie de apilamientos del material separados por vacío, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.3. Notemos que este modelo de slabs define dos superficies, una superficie superior y una inferior del material. En una superficie artificial de este tipo se pueden, además de estudiar las propiedades de la superficie y los cambios con respecto al volumen, colocar moléculas y estudiar, por ejemplo, reacciones catalíticas, o procesos de adsorción o diferentes tipos de defectos superficiales.

Es importante entonces que el vacío tenga un espesor tal que la densidad de electrónica en el mismo vaya a cero, en otras palabras, que no haya interacción entre la cara superior del material de un slab con la cara inferior del slab vecino en la dirección z . El tamaño en la dirección z del vacío es entonces una variable a estudiar. Por supuesto, uno podría tomar un espesor de vacío extremadamente grande para que no haya interacción entre superficies. Pero esto implica un aumento en los tiempos de cálculo, por lo cual se vuelve necesario un compromiso. Como receta general, vacíos del orden de 10 \AA son suficientes para evitar interacciones espurias entre superficies. Pero esto es una receta a priori, siempre se debe hacer el estudio y lograr optimizar el modelo.

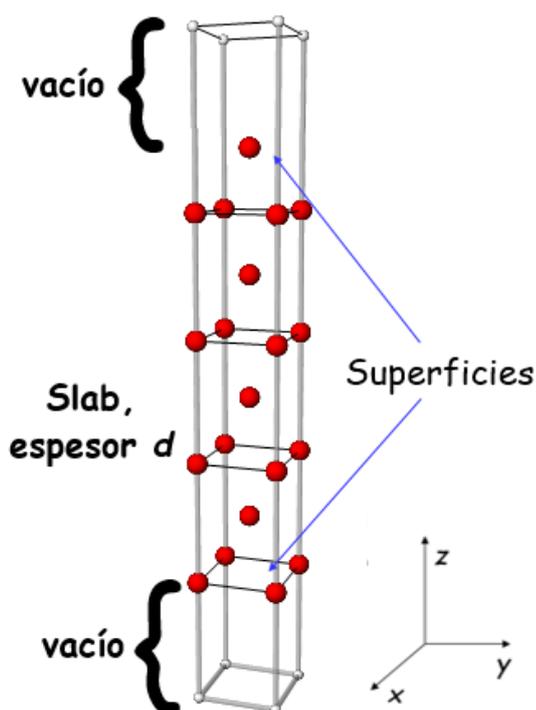


Figura 2.2. Supercelda que define la superficie (dos superficies, una superior y una inferior) de un material cuando se usa con condiciones de contorno en las tres direcciones.

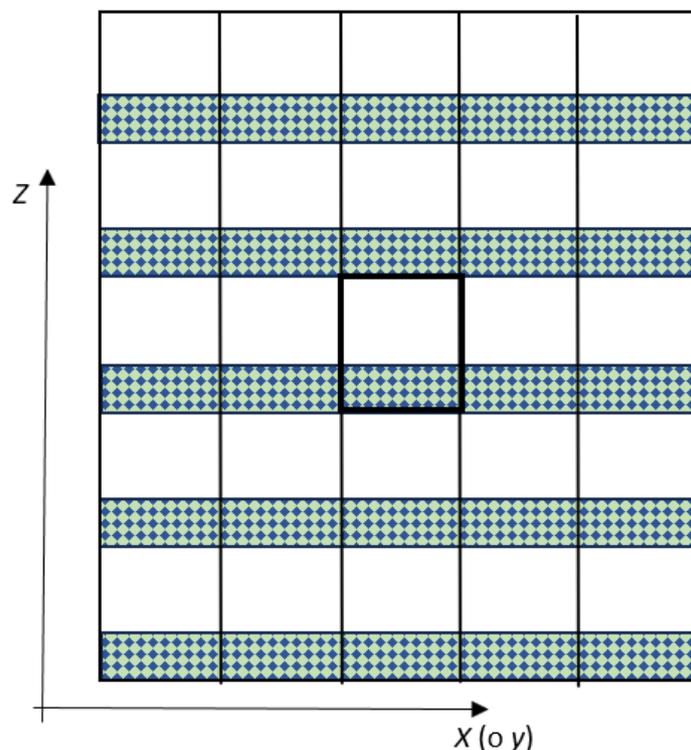


Figura 2.3. Ilustración esquemática bidimensional de la superficie de un material definido por una supercelda como la ilustrada en la figura 2.2, que muestra varias imágenes obtenidas por traslación de la supercelda, representada por líneas gruesas. El área sombreada y con esferas representan los lugares del espacio ocupados por átomos (el material). Las regiones en blanco representan el vacío.

Pero no sólo el espesor del vacío es una variable a estudiar. Lo que buscamos es que el modelo reproduzca las características más importantes de la superficie real. El modelo discutido hasta aquí incluye un cierto espesor del material. Por supuesto, una superficie real, salvo en algunas situaciones muy particulares, es el borde de una porción del material que suele tener al menos algunas decenas de nm de espesor. Y simular un material de este espesor más el vacío es imposible desde el punto de vista de tiempos y recursos computacionales, lo que plantea la siguiente pregunta: ¿cuál debe ser el espesor del material para reproducir correctamente su superficie, evitando interacciones espurias entre la cara inferior y superior del material? Es obvio que, a mayor espesor, mejor será el modelo, pero nuevamente esto implica inevitablemente mayor tiempo computacional. El espesor de material mínimo que se requiere depende de la naturaleza del material en estudio y la propiedad de interés. Como en el caso del espesor de vacío, esta pregunta se puede responder realizando cálculos de alguna propiedad (como la energía del sistema o la energía superficial, ya la definiremos, propiedades hiperfinas, etc.) en función del espesor del material para ver cómo varían y cuando se alcanza la convergencia. La elección para el espesor de material en nuestro modelo generalmente será un compromiso entre el costo computacional y la precisión.

La terminación abrupta de un material en la dirección normal a la superficie conduce a un fuerte cambio en la coordinación de los átomos en dicha superficie. A menudo esto conduce a una disminución en la distancia entre la primera y segunda capas de átomos, por lo cual, el estudio de la reconstrucción superficial es fundamental para poder predecir las diversas propiedades de la superficie en estudio.

Un último punto a tener en cuenta es que el enfoque discutido hasta aquí con el modelo de slab mostrado en la figura 2.2. es que define un slab asimétrico. Las superficies inferior y superior son diferentes. Si uno quiere estudiar una terminación particular determinada, esto no es problema. Se centra en la cara de interés. Si se está tratando de determinar la terminación de equilibrio, tenemos dos terminaciones diferentes en cada slab. Y esto si genera un problema. Otra característica importante de un modelo de slab asimétrico es que se puede dar lugar a una interacción dipolar. Una alternativa para resolver esta situación es describir la superficie de interés utilizando un modelo simétrico. En el modelo simétrico, el centro del slab es un plano espejo en la dirección z. Un ejemplo de un slab simétrico, derivado del asimétrico de la figura 2.2, es el que mostramos en la figura 2.4. Una ventaja de un modelo de slab simétrico es que cualquier dipolo generado por las características de la superficie será automáticamente cancelado. Sin embargo, hay un costo involucrado, porque generalmente es necesario incluir más capas en un slab simétrico que en un asimétrico. Al discutir la energía de formación de una superficie para el caso de los óxidos complejos en estudio en esta tesis, veremos otro problema asociado a los slabs simétricos.

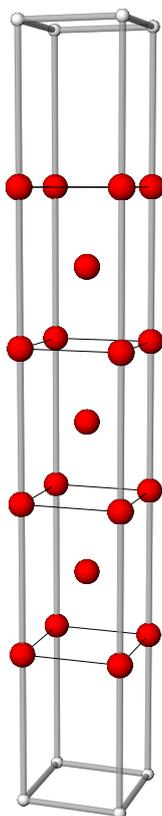


Figura 2.4. Modelo de slab simétrico usado para la simulación de una superficie. En comparación con el slab asimétrico de la figura 2.2, las superficies inferior y superior del material son idénticas.

2.2. Los sistemas en estudio. Ferritas (MFe_2O_4).

Las ferritas son un conjunto de óxidos ternarios que cristalizan con la estructura de la espinela, $MgAl_2O_4$ [Smit 1959; Bragg 1915], y que contienen hierro como principal componente magnético. La estructura del $MgAl_2O_4$ se muestra en la figura 2.5. La

fórmula química de las ferritas es MFe_2O_4 , donde M representa un metal de transición, como Fe, Mn, Mg, Ni, Zn, Co, Ca, Cd, Ti, entre otros. Las ferritas presentan una estructura cúbica centrada en las caras (F.C.C), grupo espacial $Fd-3m$ ($Oh7$), que se caracteriza por su arreglo atómico que consiste en dos sitios catiónicos, los llamados sitios A que presentan una coordinación tetraédrica de oxígenos (ver figura 2.6.a) y los sitios B que presentan una coordinación octaédrica de oxígenos (ver figura 2.6.b).

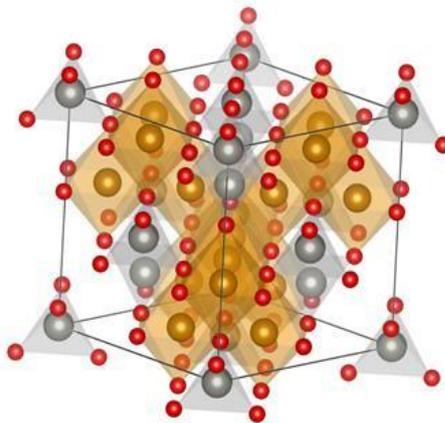


Figura 2.5: Estructura cristalina del mineral $MgAl_2O_4$, espinela. Los átomos Mg, Al y O se representan con esferas plateadas, doradas y rojas, respectivamente.

Se pueden distinguir dos tipos básicos de ferritas (espinelas en general), las normales y las invertidas. En el primer caso, iones M^{2+} ocupan los sitios A de la estructura mientras que iones Fe^{3+} ocupan los sitios B . En el caso de las ferritas invertidas iones Fe^{3+} ocupan los sitios B mientras que iones metálicos Fe^{3+} y M^{2+} ocupan los sitios B en igual proporción. La ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$) es un ejemplo de ferrita normal mientras que $MgFe_2O_4$ y Fe_3O_4 ($FeFe_2O_4$) son ejemplos de ferritas invertidas. Existen también casos de inversión parcial. Estas ferritas parcialmente invertidas el sistema se describe mediante la fórmula $(M_{1-\delta}Fe_{\delta})[M_{\delta}Fe_{2-\delta}]O_4$, donde los paréntesis hacen referencia a los sitios A y los corchetes a los sitios B respectivamente, y δ es el llamado parámetro (o grado) de inversión. Este parámetro permite describir la fracción de átomos de Fe en sitios tetraédricos. Para una espinela normal $\delta = 0$. En el caso de espinelas invertidas $\delta = 1$, y para el caso de espinelas parcialmente invertidas $0 < \delta < 1$. Las espinelas invertidas se describen entonces por la fórmula $(Fe)[MFe]O_4$.

El grado de inversión de una ferrita se puede determinar, en principio, por diferentes técnicas experimentales como difracción de rayos X (DRX), difracción de neutrones, absorción de rayos X (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure* o *X-Ray Absorption near Edge Spectroscopy* EXAFS y XANES), espectroscopía Mössbauer o espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) [Mudarra 2019]. El grado de inversión depende de factores como el radio iónico (en general los iones trivalentes tienen menor radio iónico que los iones divalentes, lo cual favorece que los iones trivalentes ocupen los sitios tetraédricos, favoreciendo la estructura invertida), la configuración electrónica (ciertos iones tienen preferencia por determinado entorno electrónico. Por ejemplo, el Zn^{2+} prefiere ocupar sitios tetraédricos mientras que el Al^{3+} tiene una fuerte preferencia por el sitio octaédrico) y la energía de Madelung (en general, los iones con menor carga positiva prefieren una coordinación por cuatro iones de oxígeno y los de mayor carga por seis iones) [Greenwood 1969].

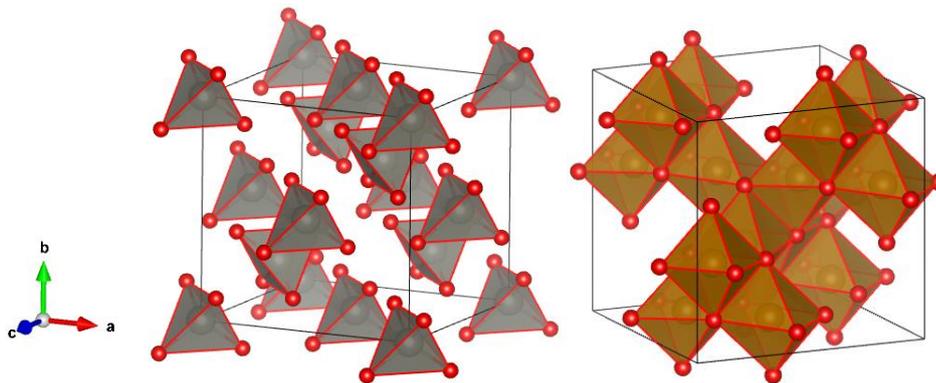


Figura 2.6. Sitios a) tetraédricos (A) y b) octaédricos (B) de la estructura de espinela. La convención de colores para identificar los átomos es la misma que en la figura 2.1.

Las posiciones atómicas de la estructura se caracterizan completamente por dos parámetros, la constante (o parámetro) de red a , y el parámetro u que determina la posición de los oxígenos en la estructura. Para una espinela ideal, u tiene el valor de 0.25 para el origen $-3m$ [Smit 1959]. Generalmente, u es más alto que el valor anterior para todas las ferritas. Las posiciones de todos los átomos en la estructura vienen dadas por:

Cationes (Sitios A, Zn): $(1/8 \ 1/8 \ 1/8, 7/8 \ 7/8 \ 7/8)$; F.C.C.

Cationes (Sitio B, Fe): $(1/2 \ 1/2 \ 1/2, 1/2 \ 1/4 \ 1/4, 1/4 \ 1/4 \ 1/2, 1/4 \ 1/2 \ 1/4)$; F.C.C.

Oxígenos: $(u \ u \ u, (1-u \ 1-u \ 1-u), (1-u \ -1/4-u \ -1/4-u), (u \ 3/4-u \ 3/4-u), (3/4-u \ 3/4-u \ u), (-1/4-u \ -1/4-u \ 1-u), (-1/4-u \ 1-u \ -1/4-u), (3/4-u \ u \ 3/4-u))$, F.C.C.

donde F.C.C. significa que cada posición tiene que ser repetida sumando $(0,5; 0,5; 0,0)$; $(0,5; 0,0; 0,5)$; $(0,0; 0,5; 0,5)$ a los parámetros correspondientes.

Las distancias de enlace entre el catión en el sitio A y sus cuatro oxígenos primeros vecinos (O_{NN}) se pueden determinar en función de u y a a partir de:

$$d_{tetra} = \sqrt{3} (u - 0,125)a \quad (2.1)$$

Y las distancias de enlace catión en sitio B a sus seis O_{NN} :

$$d_{octa} = \sqrt{2(u - 0,25)^2 + (u - 0,5)^2}a \quad (2.2)$$

Estas distancias de enlace están en el orden de 2,00-2,10 Å según de que ferrita se trate.

En el caso de las ferritas aquí estudiadas, el parámetro de red a de $ZnFe_2O_4$ reportado va desde 8,43 a 8,46 Å [Schiessl 1996; Köning 1970; Evans 1971; Kremenovića 2017]. K. Kamazawa *et al.* reportan un valor de $a=8.52$ Å a temperatura ambiente [Kamazawa, 2003]. Los autores afirman que este valor (ligeramente mayor que los reportados anteriormente) es más preciso, ya que se obtuvo a partir de muestras monocristalinas de alta calidad. Para $ZnFe_2O_4$ normal y prístina se ha reportado $u=0.2600$ [Quintero 2018].

La ferrita de Mg, MgFe_2O_4 presenta la estructura invertida, $\delta=1$, es decir, los sitios A están ocupados por iones Fe^{3+} y los sitios B por Fe^{3+} y Mg^{2+} en iguales proporciones. Experimentalmente, se reportan valores de δ máximos del orden de 0,95 en el caso de muestras volumétricas, grado de inversión que decrece a 0,7 para el caso de nanopartículas con alta relación superficie/volumen. Para este sistema, a se encuentra en el rango 8,30-8,50 Å (ver apéndice).

Finalmente, la ferrita de Fe, FeFe_2O_4 (Fe_3O_4), la magnetita, es un mineral de color negro que constituye una de las fuentes principales de obtención de hierro. Su comportamiento magnético se conoce desde la antigüedad. Tal es así que su nombre se deba probablemente a la ciudad griega de Magnesia de Tesalia, aunque también se atribuye el nombre al de un pastor de nombre Magnes que descubrió este mineral en el monte Ida, observando que se adhería a los clavos de su calzado según una fábula de Plinio el Viejo. El Fe_3O_4 es un material magnético con muchas aplicaciones tecnológicas y ha sido ampliamente estudiado durante el último medio siglo. Sin embargo, la cuestión del orden de carga por debajo de la llamada temperatura de transición de Verwey ($T_V \sim 120$ K) no ha sido aun completamente comprendida. Por encima de T_V la magnetita presenta un comportamiento tipo *half-metallic*. Por debajo de T_V , la conductividad del sistema disminuye abruptamente y se reporta un carácter semiconductor. Uno de los objetivos de nuestro estudio será entender estas propiedades y relacionarlas con las simetrías del sistema. El parámetro de red de la magnetita es 8,39 Å [Liu 2016].

2.3. Ferritas (MFe_2O_4). Detalles de los cálculos. Del volumen a la superficie.

Para estudiar las ferritas de Zn, Mg y Fe mediante DFT podríamos usar la celda de 14 átomos más la simetría F.C.C. Pero, si usamos esta celda altamente simétrica que sólo contiene cuatro átomos de Fe, sólo podremos estudiar tres grados de inversión ($\delta=0$, la estructura normal, $\delta=1$, la estructura invertida y un único caso de inversión parcial, $\delta=0.5$, $(\text{Fe}_{0.5}\text{M}_{0.5})[\text{Fe}_{0.5}\text{M}_{1.5}]\text{O}_4$). Más aún, el número de configuraciones magnéticas que se pueden tener en cuenta son solamente tres (ferromagnético, un caso antiferromagnético y uno ferrimagnético para el caso de la estructura normal). De la misma forma, solo se pueden estudiar un número muy reducido de distribuciones de iones Fe y M en los sitios B. En consecuencia, y siguiendo la metodología desarrollada por J. Melo Quintero [Quintero 2018, Quintero 2018b, Quintero 2019], para el estudio hemos removido la simetría F.C.C. lo que conlleva a trabajar con una celda de 56 átomos no equivalentes (la celda primitiva) como unidad de repetición. Esta metodología es computacionalmente mucho más costosa, pero nos permitirá considerar varios grados de inversión, muchas configuraciones magnéticas y diferentes distribuciones de los cationes Fe y M en las subredes de sitios A y B.

Para el estudio del estado fundamental estructural y magnético, la estructura electrónica y las propiedades hiperfinas en sitios Fe de las ferritas mencionadas en volumen se realizaron cálculos ab initio basados en DFT con la implementación Wien2k [Wien2k] del método FP-LAPW+LO [LAPW], 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) [Wu 2006]. 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) [Anisimov 1993], con $U=5\text{eV}$ para los orbitales Fe- $3d$. Este valor se escogió luego de un estudio profundo de diversas

propiedades en función de U en el rango 0-7 eV realizado previamente en nuestro grupo [Quintero 2018, 2018b, 2019]. para $U=5$ eV, los resultados de los cálculos reproducen correctamente las propiedades estructurales, los anchos de banda prohibida (en todos los casos de GGA+ U con $U=5$ eV se predicen gaps del orden de los 2,0 eV, que está en buen acuerdo con los resultados experimentales, mientras que con GGA se predicen gaps del orden de 0,2 eV o incluso comportamientos metálicos), los momentos magnéticos en las esferas del Fe (del orden de 4,0 a 4,2 μ_B), y los parámetros hiperfinos en los sitios Fe en un amplio conjunto de óxidos de Fe. Para algunos sistemas seleccionados se estudió el efecto de agregar un U a los niveles 3d del Zn y del Mg. ninguno de los resultados se ve afectado por esta corrección adicional.

Los radios de las esferas atómicas (R_{MT}) para los átomos M, Fe y O fueron 1,06 Å, 1,0 Å y 0,74 Å, respectivamente, mientras que el parámetro $R_{MTK_{max}}$ (que controla el tamaño de la base) se fijó en 7 luego de un detallado estudio de convergencia. El espacio recíproco fue descrito por una malla muy densa de 50 puntos- k en la primera zona de Brillouin. La integración en el espacio recíproco se realizó mediante el método de tetraedros.

Finalmente, se introdujeron orbitales locales para describir de forma correcta los orbitales O-2s, Fe-3p y Mg/Zn-3p [Wien2k]. Todos los electrones cuyas energías estuvieran comprendidas en el rango de 0 a -7 Ryd (0 - 95.2 eV) fueron considerados de valencia.

Una vez obtenida la densidad electrónica, se calcularon las fuerzas cuánticas actuantes sobre los iones a partir de [Yu 1991; Soler 1990; Kohler 1996]:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} E_{Total} \quad (2.3)$$

En base a estas fuerzas, los iones se desplazaron de acuerdo con un esquema amortiguado de Newton [Kohler 1996], para obtener las nuevas posiciones de los átomos. El procedimiento se repitió hasta que las fuerzas sobre los iones estuvieran por debajo de un valor de tolerancia de 0,1 eV/Å. Se usó este criterio de tolerancia porque los desplazamientos inducidos por fuerzas menores que este límite producen cambios en las diferencias de energía, y otras magnitudes relevantes, que están por debajo del error de convergencia del cálculo. Este procedimiento de minimización de energía se realizó para las configuraciones estructurales y de espín consideradas en esta Tesis y también para el cálculo de las reconstrucciones superficiales.

A fin de determinar la validez de los parámetros empleados en estos cálculos y de estimar una barra de error de los mismos, se realizó una amplia serie de estudios de convergencias. Para estudiar como dependen las predicciones de la elección del potencial de correlación e intercambio se hicieron cálculos considerando las aproximaciones LSDA+ U y GGA+ U . Del conjunto de sistemas estudiados, se encontró que para un valor fijo de U (5 eV) las predicciones LSDA+ U y GGA+ U para las diferentes propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas e hiperfinas, difieren (en el peor de los casos) en un 2%. Es importante tener en cuenta que este resultado no implica que las predicciones para estas propiedades empleando el potencial de correlación e intercambio “real” (desconocido) estén dentro de este margen. Este es un error sistemático (si hacemos la analogía con un experimento) que sólo puede ser estudiado a partir de una comparación muy precisa con valores experimentales obtenidos en condiciones ideales (por ejemplo, a temperaturas próximas a 0 K) o con métodos de

química cuántica de alto nivel (por ejemplo, Hartree-Fock con correlación e intercambio exacto). Estos métodos de química cuántica no implican la elección de un potencial de correlación e intercambio, pero por su altísimo costo computacional sólo pueden aplicarse para sistemas relativamente pequeños (como átomos o moléculas pequeñas).

La resolución numérica de las ecuaciones de Kohn-Sham introduce errores numéricos. Los parámetros más importantes para minimizar los errores numéricos son el tamaño de la base elegida y la cantidad de puntos k usada para integrar en la primera zona de Brillouin. A fin de estudiar el efecto que tienen estos parámetros en las distintas propiedades se hicieron cálculos considerando diferentes bases y número de puntos k . Del conjunto de resultado podemos afirmar que el error de convergencia relativo empleando los parámetros antes mencionados es menor al 1% para las propiedades estructurales. Con respecto a los parámetros hiperfinos, los errores relativos son menores a 5% para el IS y el QS . Para el caso del B_{HF} se estimó un error menor a $2T$. El error asociado a las diferencias de energías entre configuraciones resulta menor a $3 \text{ meV}/f.u.$ (donde $f.u.$ denota fórmula unidad). Asimismo, en el caso de los cálculos FP-LAPW+LO se estudió el efecto de los radios de las esferas atómicas sobre las predicciones, encontrándose que este parámetro no tiene ninguna relevancia a los efectos de la precisión del cálculo. Estos resultados dan fundamento a los resultados reportados y a las conclusiones que se obtienen de los mismos.

Pasemos ahora al modelo empleado para estudiar las diferentes terminaciones de la superficie (001) de las ferritas de Zn, Mg y Fe. Al truncar una ferrita, se pueden obtener dos terminaciones: una terminada en dos sitios A (2A) o una terminación que expone ocho oxígenos y 4 sitios B (4O-4B-4O). A fin de estudiar el efecto de atmósferas reductoras, también se consideró una terminación 4 átomos de oxígeno y 4 sitios B (4O-4B). Esta se obtuvo removiendo los cuatro oxígenos que quedan en la parte externa de la terminación. Estas terminaciones se muestran en la figura 2.7.

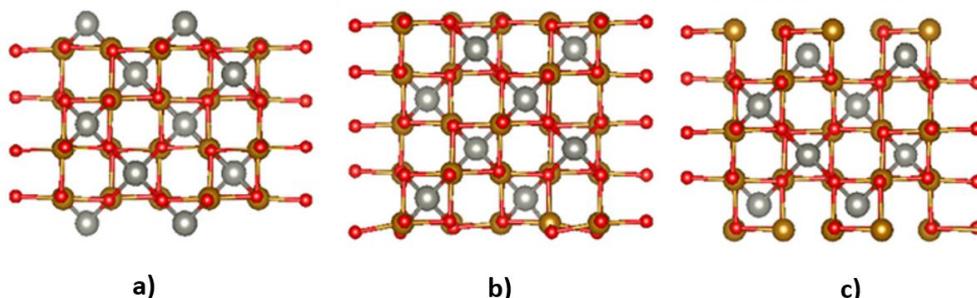


Figura 2.7. Terminaciones de la superficie (001) de una ferrita. Las esferas grises representan sitios A, las doradas sitios B y las rojas los sitios oxígeno. a) terminación que expone sitios A (2A); b) terminación que expone cuatro sitios B y ocho oxígenos (4O-4B-4O); c) terminación 4O-4B (terminación 4O-4B-4O reducida). En todos los casos, se trata de las estructuras sin reconstrucción superficial.

Modelamos las terminaciones de la superficie (001) utilizando el enfoque de slab antes discutido. Para estudiar la terminación 2A inicialmente estudiamos un slab simétrico formado por cinco capas de dos sitios A cada una y cuatro capas 4O-4B-4O alternadas. Este slab consiste en una celda unidad de MFe_2O_4 a la cual se le agregó una capa de dos sitios A para simetrizar el slab y vacío a lo largo de la dirección c . El espesor de la capa de átomos es del orden de $9,5 \text{ \AA}$ y contiene entonces 58 átomos (ver figura

2.7.a). Similarmente, para estudiar la terminación 4O-4B-4O se construyó un slab formado por cinco capas 4O-4B-4O y cuatro 2A alternadas (figura 2.7.b). En este caso, a la celda unidad se le agregaron una capa 4O-4B-4O y el vacío en la dirección c y contiene 68 átomos. La superficie reducida consiste en tomar este slab y retirar los oxígenos externos (ocho en total, quedando entonces un slab de 60 átomos y 9,5 Å de región atómica).

Para determinar el espesor de la capa de vacío se hicieron estudios considerando espesores de vacío desde 4 a 25 Å. Como podemos ver en la figura 2.8, para un vacío de 4 Å, la densidad electrónica no tiende a cero en ningún punto del vacío. Para el caso de un vacío de 8 Å se observa que la densidad electrónica se vuelve cero en el medio de la capa de vacío, por lo cual la superficie superior de un slab y la inferior de su vecino en la dirección c están desacopladas, no hay interacción. Para confirmar este resultado, en la figura 2.9 presentamos la evolución de la energía del sistema MgFe_2O_4 a medida que se abre el vacío en su interior. Se puede ver que para un espesor del orden de 8 Å la energía ha alcanzado un valor asintótico, lo que es indicativo que se ha alcanzado la situación en que no hay interacción entre superficies vecinas. En nuestros cálculos hemos tomado como decisión conservadora tomar un vacío de 10 Å. Cálculos auxiliares se realizaron con un vacío de 20 Å.

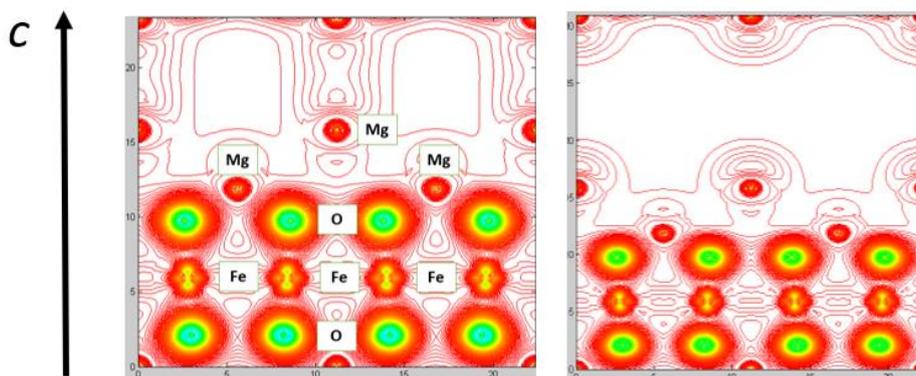


Figura 2.8. Densidad electrónica de la terminación 2A de MgFe_2O_4 para el caso de un vacío entre capas de 4 Å (izquierda) y 8 Å (derecha). De la figura se observa que para un vacío de 8 Å ya no existe interacción entre superficies vecinas.

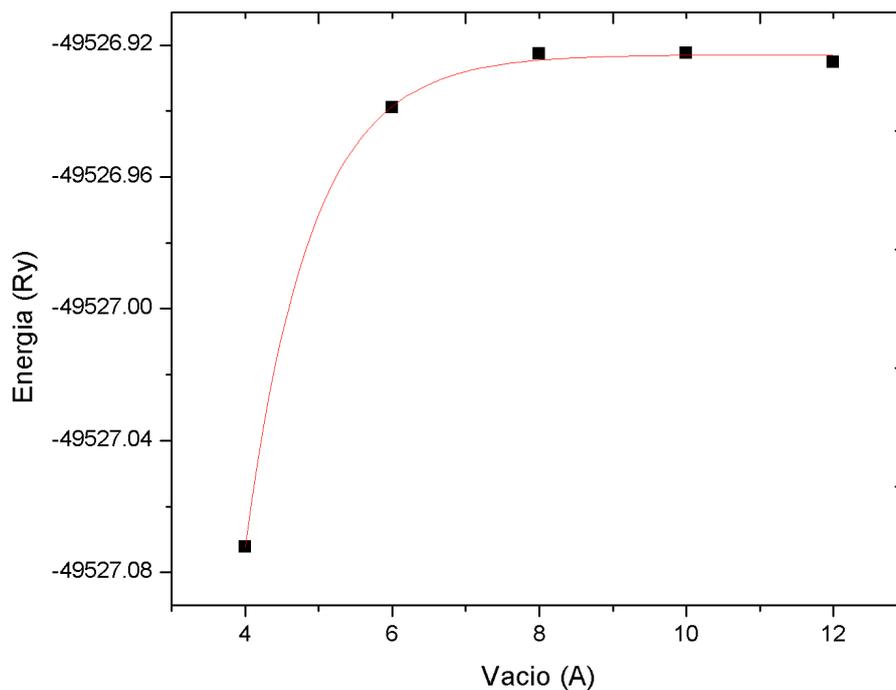


Figura 2.9. Energía del sistema MgFe_2O_4 +vacío en la dirección c en función del espesor de la capa de vacío.

Para garantizar que la interacción artificial entre las capas superior e inferior del slab sea insignificante, también se realizaron cálculos considerando un slab de $18,0 \text{ \AA}$ de espesor de la capa atómica. Este slab está compuesto por 17 capas 2A y 4O-4B-4O apiladas alternativamente. Los slabs contienen ahora 114, 124 y 116 átomos en los casos de las terminaciones superficiales 2A, 4O-4B-4O y 4O-4B. Debemos destacar que dado el volumen de cálculo que implican estos slabs, los cálculos se realizaron sólo con el método PP-PW. Para algunos sistemas seleccionados se realizaron cálculos usando como modelo para la superficie slabs de $26,5 \text{ \AA}$ de espesor y 16 \AA de vacío, cálculos que confirman todos los resultados discutidos para la estabilidad de la superficie y confirman que incluso para el slab de espesor de la capa atómica de $8,5 \text{ \AA}$ la interacción espuria entre las capas superior e inferior del slab es despreciable.

En cuanto a los detalles técnicos, los cálculos FP-LAPW+LO se realizaron empleando los mismos parámetros que para el caso volumétrico. Para el estudio mediante el método PP-PW se empleó el código Quantum-Espresso (QE, Refs. [Giannozzi 2017, Giannozzi 2009]). Los efectos de intercambio y correlación se trataron en el marco de DFT utilizando la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [Perdew 2008] de la aproximación GGA más el término U de Hubbard (GGA+ U) en el marco del esquema de corrección de autointeracción (SIC) propuesto por Anisimov [Anisimov 1993] con $U = 5 \text{ eV}$ para tratar los orbitales Fe- $3d$. Los núcleos iónicos se describieron utilizando pseudopotenciales ultrablandos (*ultrasoft*) de la *Standard Solid State Pseudopotentials library* (SSSP, Ref. [Prandini 2008]). El límite de energía cinética para la función de onda y la densidad de carga se establecieron en 70 Ry y 500 Ry, respectivamente. Para la integración electrónica, la zona irreducible de Brillouin se describió de acuerdo con el esquema de Monkhorst-Pack [Monkhorst 1976] utilizando una grilla de puntos k de $2 \times 2 \times 1$. Al examinar el efecto de diferentes conjuntos de bases y grillas de puntos k ($1 \times 1 \times 1$; $2 \times 2 \times 1$; $3 \times 3 \times 1$ y $4 \times 4 \times 2$) concluimos que para los parámetros

empleados en el presente estudio los resultados están muy bien convergidos, siendo los parámetros un excelente compromiso entre precisión y tiempos computacionales. Debemos destacar que a diferencia de una funcional local o semilocal como PBE, el método GGA+ U no se implementa exactamente de la misma manera en los dos códigos empleados, Wien2K y QE. En el caso de Wien2k, la corrección U se aplica dentro de las esferas atómicas, lo que no ocurre en un método de pseudopotencial como QE, que no emplea este concepto. En consecuencia, es esperable que surjan diferencias entre ambos métodos. No pretendemos aquí realizar una comparación profunda como las presentadas en la Ref. [Lejaeghere 2016] para cálculos de PBE, sólo nos interesa tener en cuenta este punto al momento de comparar resultados obtenidos con ambos métodos de cálculo.

2.4. Calcogenuros.

Discutiremos en esta sección los sistemas calcogenuros y la metodología empleada para el estudio de los mismos. Serán dos los sistemas a estudiar. En primer lugar, aleaciones $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ puras y dopadas con Sn $(\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30})_{100-m}\text{Sn}_m$, siendo m la concentración del dopante Sn (m : 0,0; 2,5; 5,0 y 7,5 at. %). De estas aleaciones determinaremos sus propiedades estructurales, electrónica y vibracionales y las interacciones hiperfinas en los sitios Sn. El segundo sistema son aleaciones Sn-Sb-Te con composición nominal SnSb_2Te_4 . Realizaremos un estudio similar al caso de las aleaciones anteriores, pero ahora también trataremos de explicar el rol que juega la oxidación en las propiedades de este sistema.

Los vidrios de calcogenuros son sólidos amorfos que tienen un elemento calcógeno (S, Se o Te) entre sus componentes. Estos sistemas son excelentes candidatos para ser utilizados como material base en diversas aplicaciones como ser memorias de cambio de fase (PCM). Se han identificado varios materiales adecuados para PCM en los últimos años [Cheng 2007; Seo 2010; Wei 2011; Ding 2014; Wang 2012, Wang 2015], siendo Ge-Sb-Te el sistema más estudiado y en particular la aleación $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Estos sistemas se caracterizan por presentar transformaciones de fase rápidas y reversibles entre dos estados, uno cristalino y el otro amorfo, teniendo ambas fases propiedades ópticas y eléctricas muy diferentes, sobre todo cuando se los crece en forma de películas delgadas [Wutting 2009; Liu 2017]. La fase amorfa se caracteriza por una alta resistividad eléctrica y la fase cristalina por una resistividad mucho menor (órdenes de magnitud menor). En estos sistemas, la inclusión de impurezas metálicas en forma controlada (Sn entre otras) pueden mejorar el rendimiento y las propiedades de estos materiales, aumentando por ejemplo la velocidad de transformación de fase [Xu 2012]. Por lo tanto, un paso necesario para diseñar materiales con mejores propiedades para sus aplicaciones es estudiar y conocer las estructuras de diferentes aleaciones de estos sistemas y determinar el papel que juegan las impurezas en las propiedades de estas aleaciones.

Uno de los nuevos sistemas en estudio son las aleaciones $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m(\text{Sb}_2)_n$, estructuras que consisten en capas Sb_2 y Sb_2Te_3 apiladas en la dirección [001]. Aquí nos centraremos en aleaciones de composición $\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30}$, dopadas con Sn, con concentraciones en el rango 0-7,5 at. %. El objetivo del estudio es caracterizar la estructura del sistema tanto puro como dopado, haciendo énfasis en la localización del Sn. Estos resultados aportan a comprender el papel del estaño (o dopantes en general)

en los mecanismos de conducción eléctrica en las películas delgadas de aleaciones de calcogenuros.

Debemos destacar que aquí reportaremos los resultados teóricos. El estudio fue mucho más extenso e incluye un importante trabajo experimental realizado por el grupo del Dr. V. Bilovol. En estos estudios se realizaron caracterizaciones mediante técnicas como DRX, espectroscopía de Mössbauer y Raman y medidas de conductividad eléctrica. Estos resultados se pueden encontrar en las referencias [Rocca 2019; Bilovol 2020].

2.5. El sistema $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ puro y dopado con Sn, $(\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30})_{100-m}\text{Sn}_m$. Estructura y metodología computacional.

Para abrir la discusión de las estructuras de las aleaciones $(\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30})_{100-m}\text{Sn}_m$ debemos mencionar dos resultados previos. Comencemos por el sistema sin dopar. La estequiometría del sistema puro es cercana a Sb_2Te , que se describió con el grupo espacial $P-3m1$ [Agafonov 1991] pero, también es cercana a la de $\text{Sb}_{72}\text{Te}_{28}$, cuya estructura se ajustó con éxito con el grupo espacial $R-3m$ [Kifune 2005]. Por lo tanto, se emplearon ambas estructuras como modelo inicial para describir la estructura cristalina de nuestro sistema tanto puro como dopado. Del refinamiento de Rietveld a los espectros de DRX se obtuvo que el mejor ajuste a los datos experimentales (valores de R y residuales más bajos) para una estructura trigonal descrita por el grupo espacial $P-3m1$ con $a=4,2832(5)$; $b=4,2832(5)$; $c=17,618(2)$; $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ (ver tabla 2.1).

El dopaje gradual de la aleación $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ con Sn provoca un desplazamiento y un ensanchamiento de las posiciones de algunos picos presentes en el espectro de DRX. Estas son evidencias de distorsiones estructurales inducidas en la red huésped por las impurezas Sn. Además, se observa que estos cambios en los espectros de DRX son más pronunciados cuando la concentración de Sn es más alta. Los espectros de DRX de las aleaciones dopadas no se pueden reproducir ni los picos indexar correctamente usando el grupo espacial trigonal $P-3m1$ que describe la aleación $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$. Una estructura cristalina monoclinica descrita por el grupo espacial $C2/m$, que es una distorsión de la estructura trigonal $P-3m1$, puede indexar todos los picos de Bragg observados. Cuando la concentración de Sn aumenta, el ángulo β también aumenta y, en consecuencia, aumenta el grado de distorsión de la celda unidad. Notemos que esta estructura no solo presenta menor simetría, sino que también duplica la celda unitaria. Ambas estructuras cristalinas se presentan en la figura 2.10. Ambas estructuras presentan dos sitios cristalográficos no equivalentes para los Te (Te1 y Te2) y tres para los Sb (Sb1, Sb2 y Sb3). Para el estudio se asumió que los dopantes Sn sustituyen a los átomos de Sb, más precisamente, los Sb1. Esta hipótesis, como veremos, fue confirmada por cálculos DFT. Para el estudio DFT consideraremos ambas estructuras y determinaremos los parámetros de red, ángulos y posiciones internas para encontrar la estructura de menor energía y contrastarlas con estos resultados experimentales.

m	Grupo espacial / número	a	b	c	α	β	γ
0,0	$P-3m1$ (164)	4,2832(5)	4,2832(5)	17,618(2)	90	90	120
2,5	$C2/m$ (12)	7,4201(8)	4,2881(5)	17,581(2)	90	90,08(1)	90
5,0	$C2/m$ (12)	7,4234(8)	4,2974(5)	17,509(2)	90	90,11(1)	90
7,5	$C2/m$ (12)	7,4276(8)	4,3076(5)	17,414(2)	90	90,14(1)	90

Tabla 2.1. Resultados del refinamiento Rietveld de los espectros de DRX de las aleaciones $(\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30})_{100-m}\text{Sn}_m$ para diferentes concentraciones m de Sn (en at. %). Los parámetros de red están expresados en Å y los ángulos en grados [Rocca 2019].

Para estudiar el estado fundamental estructural y electrónico de las aleaciones $(\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30})_{100-m}\text{Sn}_m$ y el sitio ocupado preferencialmente por la impureza Sn, hemos realizado cálculos ab-initio en el marco de DFT. El término de correlación e intercambio se describió utilizando la parametrización Perdew-Burke-Ernzerhof [Perdew 2008] de la aproximación GGA. Las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham han sido resueltas usando el método (PP-PW) implementado en el código QE, para la optimización de los parámetros de red y posiciones atómicas usando el modelo *variable-cell relax*, que permite determinar parámetros de red, ángulos y posiciones internas en forma simultánea. El método FP-LAPW+LO implementado en el código Wien2k se utilizó para determinar la estructura electrónica y los parámetros hiperfinos en los sitios Sn en la estructura de equilibrio predicha por PP-PW.

En los cálculos PP-PW el espacio recíproco se describió utilizando una malla densa de $11 \times 11 \times 5$ puntos k para mapear la zona de Brillouin. Hemos utilizado pseudopotenciales PAW (Projected Augmented Wave) de la biblioteca de pseudopotenciales Standard Solid State Pseudopotentials (SSSP) library [Prandini 2018] para describir los núcleos iónicos. El corte de energía cinética para la función de onda y la densidad de carga se establecieron en 80 Ry y 800 Ry, respectivamente. El criterio de convergencia establecido para el cálculo de las distorsiones estructurales fue que las fuerzas sobre cada ion sean menores a $0,025 \text{ eV/\AA}$ y la presión residual en la celda menor a 0,1 kbar.

Para realizar los estudios en función de la concentración de Sn (m) hemos considerado superceldas de diferentes tamaños, $4ax3bx1c$, $3ax2bx1c$ y $2ax2bx1c$, para el caso de la estructura $P-3m1$. Para la estructura cristalina $C2/m$, se construyeron superceldas de dimensiones $2ax1bx3c$, $1ax1bx3c$ y $1ax1bx2c$. En estas superceldas se reemplazó un átomo Te o Sb por un Sn, lo que da lugar a concentraciones de Sn de 2,78; 5,56 y 8,33 at. %, muy similares a la estudiadas experimentalmente. Para estudiar el sitio ocupado por el dopante se reemplazó alternativamente un átomo Te1, Te2, Sb1, Sb2 o Sb3 y se determinó que caso corresponde a la menor energía. En este esquema, partimos de la estructura cristalina hexagonal $P-3m1$, se introdujo la impureza Sn y se obtuvieron las distorsiones estructurales inducidas por la impureza en la red huésped. Los cálculos de celda variable mostraron que el Sn induce una deformación que la llevan a una estructura monoclinica $C2/m$.

Los cálculos FP-LAPW+LO se realizaron considerando radios atómicos para Te, Sn y Sb de 1,05; 0,95 y 0,95 Å, respectivamente. El parámetro de convergencia $R_{MTK_{max}}$ se fijó en 8,0. Basándonos en los resultados experimentales describimos la estructura cristalina de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ con las estructuras $P-3m1$ y $C2/m$ con la idea de caracterizar el posible cambio de fase inducido por el dopaje con Sn y confirmar los resultados PP-PW. En este caso, sólo es posible calcular cada estructura en forma separada y comparar energías a fin de determinar cuál es la de menor energía. Para estudiar ambas fases dopadas con Sn FP-LAPW+LO se emplearon las superceldas antes descriptas.

Además de los cálculos GGA y con el fin de mejorar la predicción para la banda prohibida electrónica, también hemos utilizado el potencial de intercambio de Becke-Jhonson modificado por Tran y Blaha (TB-mBJ) [Tran and Blaha 2009], funcional que reproduce la banda prohibida de semiconductores con una precisión similar a la obtenida empleando modelos para el término de correlación e intercambio órdenes de magnitud más costosos en cuanto a tiempos computacionales.

Las propiedades vibracionales de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ se calcularon mediante DFPT (*density functional perturbation theory*) [Baroni 2001], implementada en el código Quantum-Espresso. Solo se ha considerado el punto Gamma (Γ) [Lazzeri 2003], donde la matriz dinámica y las frecuencias de los modos fonónicos se calcularon utilizando el método de respuesta lineal.

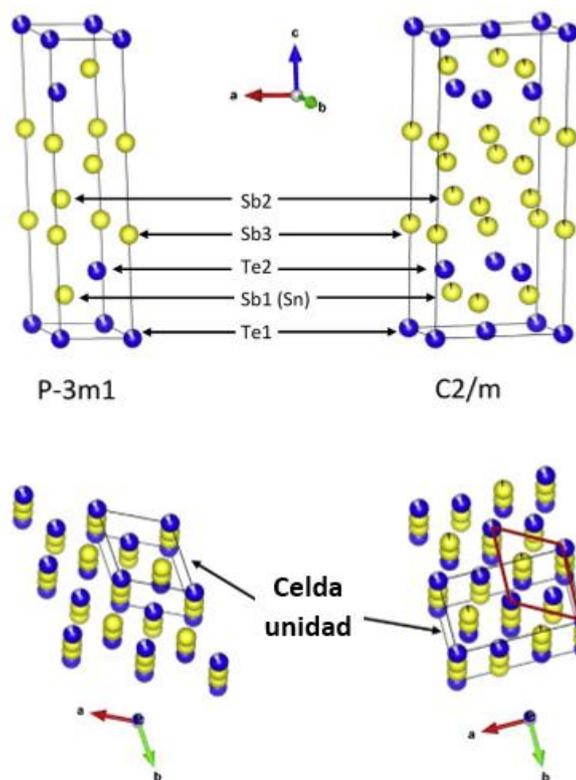


Figura 2.10. Estructura cristalina de la aleación $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ con los grupos espaciales $P-3m1$ (izquierda) y $C2/m$ (derecha).

2.6. El sistema SnSb_2Te_4 . Estructura y metodología computacional.

Dentro de los materiales propuestos para su aplicación en PCMs, la aleación $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) despertó un amplio interés [Bakan 2020; Lee 2012; Park 2008]. Este compuesto, cuando se presenta en forma de película delgada, presenta durante la transición amorfo a fase cristalina (estructura hexagonal) una fase metaestable intermedia con estructura cúbica. Esta fase cúbica de las películas delgadas de GST es la que da lugar a la transición que se emplea como mecanismo principal en las PCMs. Si bien este sistema acaparó buena parte de la atención, en los últimos años surgió otro compuesto de la familia de los calcogenuros, SnSb_2Te_4 (SST), que, en analogía con GST, también exhibe una fase cúbica metaestable cuando transiciona desde una fase amorfa a una red trigonal estable con una temperatura de transición adecuada [Bilovol 2020].

Un punto importante es que la incorporación de impurezas como oxígeno, nitrógeno o carbono puede alterar la temperatura de cristalización [Zhou 2014; Kim 2011; Jeong 2011] de estos materiales, por lo cual los dispositivos pueden ser afectados significativamente por un proceso de oxidación, que en pocos minutos puede llegar a profundidades de 100 nm [Agati 2020]. Para dilucidar las propiedades de las películas SST y el rol de la incorporación de oxígeno en la estructura, hemos emprendido un

estudio experimental que combina técnicas como XPS, GIXRD y espectroscopía Mössbauer con ^{119}Sn como sonda en conjunto con cálculos DFT. En esta Tesis, nuevamente nos centraremos en la parte teórica. Los resultados del estudio experimental se pueden encontrar en la referencia [Bilovol 2021].

La aleación de composición nominal SnSb_2Te_4 cristaliza en una estructura cúbica tipo *rock-salt* (NaCl), grupo espacial $Fm-3m$ y $a=6,19 \text{ \AA}$, en muy buen acuerdo con resultados previos [Bilovol 2020b]. Los átomos de Te y Sb forman dos redes interpenetradas, con los átomos Te localizados en posiciones (0; 0; 0) F.C. y los Sb en (0,5; 0; 0) F.C. F.C. indica que las posiciones atómicas deben ser repetidas sumando (0,5; 0,5; 0), (0; 0,5; 0,5) y (0,5; 0; 0,5). Los resultados experimentales sugieren que los Sn reemplazan a los Sb y que en esta subred se forman vacancias. De esta forma, una de las subredes está ocupada por átomos de Te y la otra por Sb (50%), Sn (25%) y sitios de vacancias de Sb (25%). Estas hipótesis serán verificadas por nuestros cálculos DFT. Vale señalar que la aleación SnSb_2Te_4 adopta el grupo espacial hexagonal $R-3m$ en el caso de polvos o muestras volumétricas [Schafer 2017], mientras que al ser crecidas en forma de películas delgadas por deposición láser pulsada crece adoptando el grupo espacial cúbico $Fm-3m$. Dado que las películas estudiadas tienen un espesor de 150 nm, lo que implica una muy baja relación superficie/volumen y que simular una película de este espesor se vuelve imposible desde el punto de vista de los cálculos, en los mismos usaremos como base el grupo espacial $Fm-3m$ y simularemos un sistema volumétrico (no tendremos en cuenta los efectos de superficie). Para modelar el sistema SnSb_2Te_4 incluyendo impurezas Sn y vacancias de Sb, removeremos la simetría F.C. y trabajaremos inicialmente con la celda primitiva de 8 átomos (4 Te y 4 Sb). Con esta celda discutiremos si el Sn prefiere reemplazar átomos de Te o de Sb, y determinaremos las energías de formación de vacancia de Te y Sb. Adelantándonos a lo que discutiremos al presentar los resultados obtenidos, diremos que el Sn prefiere reemplazar átomos de Sb y qué se forman vacancias de Sb (discutiremos también el caso de vacancias de Te). Luego de estos primeros estudios construiremos una súper-celda de dimensiones $2a \times 2a \times 2a$ (64 átomos, 32 de Te y 32 de Sb). Basados en los resultados obtenidos ya para simular la dilución de Sn experimental, reemplazaremos 8 de los 32 átomos de Sb por Sn y removeremos otros 8 átomos de Sb para simular la concentración de vacancias. Notemos que debemos entonces determinar cómo distribuir 16 átomos de Sb, 8 de Sn y 8 vacancias en los 32 sitios de la subred de Sb. Para esto, simularemos diferentes distribuciones de Sb, Sn y vacancias y determinaremos como las diferentes propiedades estructurales, electrónicas e hiperfinas del sistema dependen de dicha distribución.

Los cálculos de estructura electrónica se realizaron utilizando la implementación Wien2K del método FP-LAPW+LO en una versión escalar-relativista. El potencial de intercambio y correlación se describió utilizando la aproximación LDA [Perdew 1992] y diferentes parametrizaciones de GGA: Wu-Cohen (WC) [Wu 2006], Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE) [Perdew 1996] y PBE-sol [Perdew 2008]. Todas estas aproximaciones para el potencial de correlación e intercambio arrojan predicciones muy similares, por lo cual nos centraremos, al momento de presentar los resultados, en los obtenidos utilizando WC-GGA. Los radios de las esferas atómicas utilizados para Sn, Te y Sb y O fueron $1,32 \text{ \AA}$ y $0,7 \text{ \AA}$, respectivamente. El parámetro RK_{max} se fijó en 8 para los cálculos realizados con la celda unitaria. En el caso de la supercelda de dimensiones $2a \times 2a \times 2a$ tomamos $RK_{max}=7$. Las posiciones internas se relajaron hasta que las fuerzas sobre los átomos estuvieron por debajo de $0,1 \text{ eV/\AA}$. Usamos este criterio de tolerancia porque

un desplazamiento inducido por fuerzas menores que este límite produce cambios en los parámetros hiperfinos que están por debajo del error de convergencia. La integración en el espacio recíproco se realizó mediante el método del tetraedro, tomando 1000 puntos k en la celda para la celda unitaria y 100 puntos k en el caso de la supercelda $2a \times 2a \times 2a$ en la primera zona de Brillouin.

Para comprobar la precisión de nuestros cálculos, realizamos varios cálculos adicionales. Los cálculos realizados con LDA y las diferentes parametrizaciones de GGA predijeron propiedades estructurales, electrónicas e hiperfinas que difieren en menos del 2%. Al examinar el efecto de diferentes conjuntos de bases y muestreos de puntos k , concluimos que, para los parámetros informados anteriormente, los errores relativos son del 1% o menos. Con base en todos estos estudios podemos inferir que nuestros resultados están muy bien convergidos.

2.7. Referencias

[Agafonov 1991] V. Agafonov, N. Rodier, R. Ceolin, R. Bellissent, C. Bergman, J.P. Gaspard. Structure of Sb₂Te. *Acta Crystallographica Section C*. (1991) 47, 1141-1143.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270190013348>

[Agati 2020] M. Agati, C. Gaya, D. Benoit, A. Claverie. Effects of surface oxidation on the crystallization characteristics of Ge-rich Ge-Sb-Te alloys thin films, *Appl. Surf. Sci.* (2020) 518, 146227.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146227>

[Anisimov 1993] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky. Density-functional theory and NiO photoemission spectra, *Phys. Rev. B* (1993) 48, 16929-16934.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16929>

[Bakan 2020] G. Bakan, B. Gerislioglu, J. Adam R. Ahuja, A. Ahmadvand Y.K. Mishra, The role of Ge₂Sb₂Te₅ in enhancing the performance of functional plasmonic devices, *Mater. Today Phys.* (2020) 12, 10078.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100178>.

[Baroni 2001] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515e562.
DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>

[Bilovol 2020] V. Bilovol, M. Fontana, J.A. Rocca, H.H. Medina Chanduví, A.M. Mudarra Navarro, A.V. Gil Rebaza, L.A. Errico, A. Liang, D. Errandonea, A.M. Ureña. Structural, vibrational and electronic properties in the glass-crystal transition of thin films Sb₇₀Te₃₀ doped with Sn. *Journal of Alloys and Compounds* (2020) 845, 156307.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156307>

[Bilovol 2020b] V. Bilovol, B. Arcondo, J.A. Rocca, E.J. Di Liscia, M.A. Ureña, SnSb₂Te₄: Microcrystalline sample vs thin film, *J. Solid State Chem.* 285 (2020), 121249.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121249>.

[Bilovol 2021] V. Bilovol, H. H. Medina Chanduví, L.A. Errico. Applying surface-sensitive techniques to structural and chemical study of uncapped Sn-Sb-Te thin film. A density functional theory - based study. *Thin Solid Films*. (2021) 736, 138909.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138909>

[Bragg 1915] W. H. Bragg. *Nature*, p. 561, 1915,

DOI:10.1038/095561a0.

[Car, 2016] R. Car. Density functional theory: Fixing Jacob's ladder. *Nature Chem.*, (2016), 8, 820-821.

DOI: 10.1038/nchem.2605

[Cheng 2007] H.-Y. Cheng, K.-F. Kao, C.-M. Lee, T.-S. Chin, Characteristics of Ga-Sb-Te films for phase-change memory, *IEEE Trans. Magn.* (2007) 43, 927.

DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.888516>.

[Ding 2014] K. Ding, K. Ren, F. Rao, Z. Song, L. Wu, B. Liu, S. Feng, Study on the Cu-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ for low-power phase change memory, *Mater. Lett.* (2014) 125, 143-146.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.180>.

[Evans 1971] Evans, B. J.; Hafner, S. S.; Weber, H. P. *J. Chem. Phys.* (1971) 55, 5282- 5288.

[Giannozzi 2009] P. Giannozzi, *et al.*, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.-Condens. Mat.* 21 (2009) 395502.

[Giannozzi 2017] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio Jr., A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, *Advanced Capabilities for Materials Modelling With QUANTUM ESPRESSO*, vol. 29, (2017), p. 465901.

[Greenwood 1969] N. N. Greenwood. "Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometria". Editorial: editorial Alhambra S. A., Madrid (1969).

[Jeong 2011] T.H. Jeong, H. Seo, K.L. Lee, S.M. Choi, S.J. Kim, S.Y. Kim, Study of oxygen-doped GeSbTe film and its effect as an interface layer on the recording properties in the blue wavelength, *Jpn J. Appl. Phys.* 40 (2001) 1609.

DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.1609>.

[Kamazawa 2003] Kamazawa, K.; Tsunoda, Y.; Kadowaki, H.; Kohn, K. Magnetic neutron scattering measurements on a single crystal of frustrated ZnFe_2O_4 . *Phys. Rev. B* (2003)

68, 024412.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.024412>

[Kifune 2005] K. Kifune, Y. Kubota, T. Matsunaga, N. Yamada. Extremely long period-stacking structure in the Sb-Te binary system. *Acta Cryst.* (2005) 61, 492-497.

DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768105017714>

[Kim 2011] K.H. Kim, J.G. Chung, Y.K. Kyoung, J.C. Park, S.J. Choi, Phase-change characteristics of nitrogen-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films during annealing process, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2011) 22, 52–55.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0081-3>

[Kohler 1996] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba y C. Ambrosch-Draxl. Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN. *Comp. Phys. Comm.* (1996) 94, 31-48.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(95\)00139-5](https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00139-5)

[Köning 1970] Köning, U.; Bertaut, E. F.; Gros, Y.; and Chol, G. Models of the magnetic structure of zinc ferrite. *Solid State Commun.* (1970) 8, 759-764.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90425-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90425-4)

[Kremenovića 2017] Kremenovića, A.; Antić, .; Vulić, P.; lanuša, J.; Tomic, A. *J. Mag. Mag. Mater.* 2017, 426, 264–266.

[Kohn 1964] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* (1964) 136, B864.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>

[Kohn, 1965] W. Kohn and L. J. Sahn. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* (1965) 140, A1133.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

[Martin 2004] R. M. Martin. “Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods”. Cambridge University Press, 2004;

[Ohno 2000] K. Ohno, K. Esfarjani and Y. Kawazoe. “Computational Materials Science. From Ab-initio to Monte-Carlo Methods”. Springer 2000;

[Cottenier 2002] Cottenier, S. “Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: A Step-by-Step Introduction”, KU Leuven, Belgium, 2002, (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).

[Lazzeri 2003] M. Lazzeri, M. Calandra, F. Mauri. Anharmonic phonon frequency shift in MgB_2 . (2003) 68, 220509.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.220509>

[Lee 2012] J. Lee, T. Kodama, Y. Won, M. Asheghi, K.E. Goodson, Phase purity and the

thermoelectric properties of Ge₂Sb₂Te₅ films down to 25 nm thickness, *J. Appl. Phys.* (2012) 112, 014902.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4731252>.

[Lejaeghere 2016] K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Björkman, P. Blaha, S. Blügel, V. Blum, D. Caliste, I.E. Castelli, S.J. Clark, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, T. Deutsch, J.K. Dewhurst, I. Di Marco, C. Draxl, M. Duřak, O. Eriksson, J.A. Flores-Livas, K.F. Garrity, L. Genovese, P. Giannozzi, M. Giantomassi, S. Goedecker, X. Gonze, O. Grånäs, E.K.U. Gross, A. Gulans, F. Gygi, D.R. Hamann, P.J. Hasnip, N.A.W. Holzwarth, D. Iuřan, D.B. Jochym, F. Jollet, D. Jones, G. Kresse, K. Koepernik, E. Küçükbenli, Y.O. Kvashnin, I.L.M. Loch, S. Lubeck, M. Marsman, N. Marzari, U. Nitzsche, L. Nordström, T. Ozaki, L. Paulatto, C.J. Pickard, W. Poelmans, M.I.J. Probert, K. Refson, M. Richter, G. Rignanese, S. Saha, M. Scheffler, M. Schlipf, K. Schwarz, S. Sharma, F. Tavazza, P. Thunström, A. Tkatchenko, M. Torrent, D. Vanderbilt, M.J. van Setten, V. Van Speybroeck, J.M. Wills, J.R. Yates, Guo-Xu Zhang, S. Cottenier, Reproducibility in density functional theory calculations of solids, *Science* (2016) 351, 1415.

DOI: 10.1126/science.aad3000

[Liu 2016] Xionghua Liu, Chun-Fu Chang, A. D. Rata, A. Ch. Komarek, Liu Hao Tjeng. Fe₃O₄ thin films: controlling and manipulating an elusive quantum material. *npj Quant Mater* (2016) 1, 16027.

DOI: <https://doi.org/10.1038/npjquantmats.2016.27>

[Liu 2017] G. Liu, L. Wu, M. Zhu, Z. Song, F. Rao, S. Song, Y. Cheng, The investigations of characteristics of Sb₂Te as a base phase-change material, *Solid State Electron.* (2017) 135, 31-36.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2017.06.004>.

[Monkhorst 1976] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* (1976) 13, 5188–5192.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>

[Mudarra 2019] A. M. Mudarra Navarro, A. V. Gil Rebaza, K. L. Salcedo Rodriguez, J. J. Melo Quintero, C. E. Rodríguez Torres, M. Weissmann, L. A. Errico. Structural, Electronic, and Magnetic Properties and Hyperfine Interactions at the Fe Sites of the Spinel TiFe₂O₄. Ab Initio, XANES, and Mössbauer Study. *The Journal of Physical Chemistry C* (2019) 35, 21694-21703.

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06550>

[Park 2008] Il-Mok Park, Jung-Kyu Jung, Sang-Ouk Ryu, Kyu-Jeong Choi, Byoung-Gon Yu, Park Seung Min Han Young-Ba, Young-Chang Joo, Thermomechanical properties and mechanical stresses of Ge₂Sb₂Te₅ films in phase-change random access memory, *Thin Solid Films* (2008) 517, 848–852,

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.194>.

[Perdew 1992] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* (1992) 45, 13244.

DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.45.13244>.

[Perdew 1996] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* (1997) 77, 3865.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

[Perdew 2008] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* (2008) 100, 136406.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>

[Prandini 2018] G. Prandini, A. Marrazzo, I.E. Castelli, N. Mounet, N. Marzari, Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. *npj Comput. Mater.* (2018) 4, 72.

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2>

[Quintero 2018] J. J. Melo Quintero. Tesis Doctoral. Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P. 2018.

[Quintero 2018b]. J. Melo Quintero, C. E. Rodríguez Torres, L. A. Errico. Ab initio calculation of structural, electronic and magnetic properties and hyperfine parameters at the Fe sites of pristine ZnFe₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds* (2018) 741, 746-755.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.217>

[Quintero 2019] J. Melo Quintero, K. L. Salcedo Rodríguez, C. E. Rodríguez Torres, L. A. Errico Ab initio study of the role of defects on the magnetic response and the structural, electronic and hyperfine properties of ZnFe₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds* (2019) 775, 1117-1128.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.082>

[Rocca 2019] J.A. Rocca, V. Bilovol, D. Errandonea, A.V. Gil Rebaza, A.M. Mudarra Navarro, H.H. Medina Chanduví, L.A. Errico, B. Arcondo, M. Fontana, O. Cuellar Rodríguez, M.A. Ureña. Structural and Mössbauer study of (Sb_{0.70}Te_{0.30})_{100-x}Sn_x alloys with x=0, 2.5, 5.0 and 7.5. *Journal of Alloys and Compounds* (2019) 795, 27-33.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.214>

[Schafer 2017] T. Schafer, Ph M. Konze, J.D. Huyeng, V.L. Deringer, Th. Lesieur, P. Müller, M. Morgenstern, R. Dronskowski, M. Wuttig, Chemical tuning of carrier type and concentration in a homologous series of crystalline chalcogenides, *Chem. Mater.* (2017) 29, 6749–6757.

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01595>

[Schiessl 1996] Schiessl, W.; Potzel, W.; Karzel, H.; Steiner, M.; Kalvius, G. M.; Martin, A.; Krause, M. K.; Halevy, I.; Gal, J.; Schäfer, W.; Will, G.; Hillberg, M.; and Wäppling. Magnetic properties of the ZnFe₂O₄ spinel. *R. Phys. Rev. B* (1996) 53, 9143-9151.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.9143>

[Scholl 1999] D. Scholl and J. Steckel. *"Density Functional Theory: A Practical Introduction"*. Wiley & Sons, 2009; F. Jensen. *"Introduction to Computational Chemistry"*. Wiley, (1999).

[Schwarz 2015] K. Schwarz. *Computation of Materials Properties at the Atomic Scale. Chapter Metrics Overview.* (2015).

DOI: 10.5772/59108

[Seo 2010] J.-H. Seo, Ki-Ho Song, H.-Y. Lee, Crystallization behavior of amorphous $\text{Al}_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ thin films, *J. Appl. Phys.* (2010) 108, 064515.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3471799>.

[Smit 1959] Smit, J. and Wijn, H.P. J. "Ferrites". Philips Technical Library, (1959).

[Soler 1990] J. M. Soler and A. R. Williams. Augmented-plane-wave forces. *Phys. Rev. B* (1990) 42, 9728.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.9728>

[Tran and Blaha 2009] Fabien Tran and Peter Blaha. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.* (2009) 102, 226401.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>

[Wang 2012] G. Wang, Q. Nie, X. Shen, R.P. Wang, L. Wu, J. Fu, T. Xu, S. Dai, Phase change behaviors of Zn-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films, *Appl. Phys. Lett.* (2012) 101, 051906.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4742144>.

[Wang 2015] M. Wang, Y. Lu, X. Shen, G. Wang, J. Li, Sh Dai, S. Song, Zh Song, Effect of Sb_2Se on phase change characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, *Cryst. Eng. Comm.* (2015) 26, 4871-4876.

DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CE00656B>

[Wei 2011] S.J. Wei, K. Chen, H.F. Zhu, D. Xu, Phase change behavior in titanium-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films, *Appl. Phys. Lett.* (2011) 23, 1910-231910.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3597617>.

[Wien2K] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave þ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2018, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitt Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2.

[Wu 2006] Z. Wu and R. E. Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B.* (2006) 73, 235116-1 - 235116-6.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>

[Wutting 2009] M. Wuttig, N. Yamada, Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nature Materials* (2007) 6, 824-832.

DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2009>

[Xu 2012] J. Xu, F. Rao, Z. Song, M. Xia, C. Peng, Y. Gu, M. Zhu, L. Wu, B. Liu, S. Feng, *Electrochem. Solid State Lett.* (2012) 3, H59-H61.

DOI: <https://doi.org/10.1149/2.006203esl>

[Yu 1991] R. Yu, D. Singh and H. Krakauer. All-electron and pseudopotential force calculations using the linearized-augmented-plane-wave method. *Phys. Rev. B* (1991) 43, 6411.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6411>

[Zhou 2014] X. Zhou, M. Xia, F. Rao, L. Wu, X. Li, Z. Song, S. Feng, H. Sun, Understanding phase change behaviors of carbon-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ for phase-change memory application, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2014) 6, 14207.

DOI: <https://doi.org/10.1021/am503502q>.

CAPÍTULO 3

Sistema ZnFe_2O_4 . Volumen y superficie.

Los óxidos de metales de transición exhiben una variedad increíblemente amplia de comportamientos. Pueden ser aislantes, semiconductores o metales y presentan propiedades como ferroelectricidad, magnetismo o superconductividad. Distintos tipos de defectos (antisitios, distorsiones estructurales, efectos superficiales, impurezas sustitucionales o intersticiales, entre otros) juegan un papel fundamental en el origen de estas propiedades y comportamientos. Entonces, comprender la relación defecto-propiedades es fundamental para el desarrollo de nuevas funcionalidades. Un ejemplo de esto es la espintrónica [Ohno 1998, Gregg 2007, Ohno 2016]. El objetivo principal en este campo es obtener materiales que puedan ser semiconductores y ferromagnéticos a temperatura ambiente e integrarlos en heteroestructuras que puedan usarse como válvulas y/o filtros de espín.

Dentro del grupo de las ferritas, la ferrita de Zn (ZnFe_2O_4) es de particular interés no sólo desde el punto de vista de ciencia básica sino también desde el aplicado [Fierro 2006, Chen 2008]. La ferrita de Zn se utiliza para la fabricación de materiales magnéticos y tiene un papel importante como absorbente en el proceso de desulfuración y debido a su capacidad para absorber la luz visible con alta eficiencia, ZnFe_2O_4 es un semiconductor fotocatalizador prometedor para diversas aplicaciones, como transformadores fotoinducidos, celdas fotoelectroquímicas y producción fotoquímica de hidrógeno [Liu 1996, Lu 1992, Tamaura 2005, Shetty 2017]. En investigación básica, el magnetismo subyacente de ZnFe_2O_4 ha sido de interés durante las últimas cuatro décadas. Experimentos de difracción de neutrones demostraron que el estado fundamental de ZnFe_2O_4 se caracteriza por una estructura antiferromagnética compleja y es susceptible a la frustración geométrica [Kamazawa 1999, Yamada 2002, Usa 2004], un hecho que puede dar lugar a una variedad de estados magnéticos fundamentales tales como ferrimagnetismo, canteo de espín, vidrios y moléculas de espín, entre otros [Hakim 2011, Jesus 2014, Greedan 2001, Ramirez 1994, Lee 2010].

3.1. ZnFe_2O_4 en volumen.

Previo a la discusión de los resultados que hemos obtenido para la superficie de ZnFe_2O_4 , es importante que presentemos un breve resumen de los que se han obtenido para el caso de volumen, ya que esto facilitará la comparación y nos facilitará comprender los efectos generados en la superficie de las películas de ZnFe_2O_4 . La ferrita de Zn cristaliza en la estructura normal, los sitios A están ocupados por iones Zn^{2+} y los sitios B por iones Fe^{3+} . Cálculos realizados en función del grado de inversión confirman que la estructura normal es la de menor energía (ver Figura 3.1). Para determinar el estado químico del Fe y del Zn hemos hecho un análisis de Bader [Bader 1994], para calcular las cargas en las esferas de los Zn y los Fe en ZnFe_2O_4 y en óxidos de Zn y Fe ($\text{Zn}^{2+}\text{O}^{-2}$, $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}$, y $\text{Fe}^{3+}\text{O}_3^{-2}$). En el caso de ZnFe_2O_4 , las cargas en las esferas del Fe y del Zn son 23,70e y 27,89e, respectivamente. Comparando con las cargas para el Fe^{2+} en FeO (23,85e) y el Fe^{3+} en Fe_2O_3 (23,71e) podemos concluir que el Fe en sitios B de ZnFe_2O_4 está en un estado 3+. La carga en los sitios Zn de ZnO es 27,89e, lo que implica que el estado del Zn en sitios A de ZnFe_2O_4 es 2+. Estos resultados son independientes de la configuración de espín considerada o del grado de inversión.

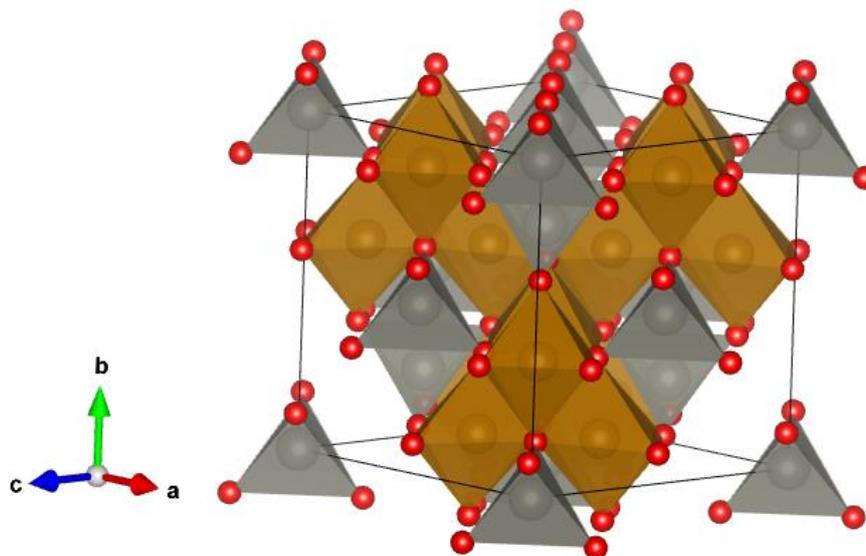


Figura 3.1. Celda de 56 átomos de la ferrita de Zn, ZnFe_2O_4 . Con los átomos de Zn en sitios tetraédricos y los átomos de Fe en posiciones octaédricas.

A fin de entender las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del estado fundamental de ZnFe_2O_4 volumétrica J.J Melo *et al.* [Melo 2018, Melo 2019] realizaron un estudio mediante cálculos de primeros principios basados en DFT (con una estrategia similar a la que planteamos en esta tesis) tanto prístina (normal y sin defectos) como con defectos (vacancias de oxígeno e inversión catiónica).

En los trabajos mencionados se concluyó que la ferrita de Zn presenta un paisaje de energías muy complejo, caracterizado por mínimos locales separados por barreras de potencial muy pequeñas, resultado que sugiere una frustración magnética y un comportamiento tipo vidrio de espín, correspondiendo las soluciones de menor energía al caso de configuraciones antiferromagnéticas. En particular, las configuraciones de menor energía son aquellas en las cuales se producen agrupamientos de espines paralelos entre sí y antiparalelos con otros agrupamientos similares. Para el tamaño de celda estudiado, esta configuración magnética de menor energía consiste de un par de espines alineados en forma paralela entre sí, y a su vez ambos orientados en forma antiparalela con otro par de espines de la esfera de coordinación más cercana. Para esta configuración de menor energía, los valores del parámetro de red, ancho de la banda prohibida, momento magnético del Fe y parámetros hiperfinos en los sitios Fe están en excelente acuerdo con los reportados en la literatura [Melo 2019]. Esta configuración magnética será la que emplearemos como base para nuestro estudio y extendernos al caso de superficies.

Para el caso de ZnFe_2O_4 con vacancias de oxígeno, la energía de formación de la vacancia es de 7,80 eV [Melo 2018]. La formación de estas vacancias favorece la aparición de soluciones ferrimagnéticas. Denominaremos solución ferrimagnética a aquella que presenta un momento magnético neto por celda unidad y siendo este momento magnético menor al del caso ferromagnético. En este sistema reducido, un Fe primer vecino al sitio de vacancia invierte su espín dando lugar a una solución ferrimagnética con un momento magnético neto de $10,0 \mu_B$ por celda unidad. La diferencia de energía entre esta configuración ferrimagnética y la antiferromagnética de menor energía, está dentro del error de convergencia del cálculo, es decir, se trata

de soluciones degeneradas. Este resultado muestra que, al igual que sucede en otros óxidos, las vacancias de oxígeno (en una concentración y distribución adecuada) pueden favorecer la aparición de un momento magnético neto por celda unidad.

La presencia de la vacancia de oxígeno produce una reducción en los momentos magnéticos de los tres átomos de Fe primeros vecinos al sitio de vacancia. Dos de estos Fe reducen sus momentos magnéticos de $4,2 \mu_B$ a $4,0 \mu_B$ y el tercero a $3,6 \mu_B$ [Melo 2019]. La reducción de los valores absolutos de los momentos magnéticos del Fe está asociado a un cambio en la población electrónica de estos átomos. En base a un análisis mediante el método de Bader [Bader 1994], se encontró que la población electrónica en las esferas de los dos átomos de Fe con un momento magnético de $+4,0 \mu_B$ aumentan de $23,70e$ ($ZnFe_2O_4$ prístina) a $23,77e$ ($ZnFe_2O_4$ reducida), y a $23,90e$ para el Fe con momento magnético de $-3,6 \mu_B$. Estos resultados indican una transición del estado Fe^{3+} al Fe^{2+} de estos átomos vecinos a la vacancia de oxígeno. Nuevamente, las predicciones para los parámetros de red, momentos magnéticos y parámetros hiperfinos en sitios Fe están en excelente acuerdo con resultados experimentales obtenidos en muestras de $ZnFe_2O_4$ tratadas en vacío para generar vacancias de oxígeno.

El segundo defecto que se estudió en los trabajos previos del grupo fue la inversión catiónica (antisitios). Los resultados teóricos muestran que el sistema normal tiene menor energía que el invertido, en perfecto acuerdo con lo reportado en la literatura [Melo 2018]. Esto no implica que, dependiendo del método de preparación de la muestra o sus dimensiones (nanopartículas, películas delgadas), pueda haber algún grado de inversión en la misma. El interés en estos estudios se centró en grados de inversión muy bajos, por lo cual nos ocuparemos del caso en que un Fe y un Zn intercambian sus posiciones. Del estudio de diferentes configuraciones de espín, se encontró que la solución de menor energía corresponde a una solución ferrimagnética, en la cual un Fe primer vecino al sitio de inversión prefiere invertir su orientación de espín. Es decir, la inversión favorece la aparición de soluciones con un momento magnético neto de $10,0 \mu_B$ por celda unidad. Este cambio en la orientación del espín del Fe primer vecino al Fe en sitio A puede entenderse a partir de un modelo simple (geométrico) para la interacción de súper-intercambio Fe-O-Fe [Melo 2019, Stewart 2007]. Nuestros cálculos predicen que, independientemente de la configuración magnética y del grado de inversión, el ancho de la banda prohibida se reduce con respecto al sistema normal. Se estudió además como la inversión afecta al volumen de equilibrio, los momentos magnéticos y las interacciones hiperfinas en sitios Fe [Melo 2018, Melo 2019].

El último caso estudiado fue la combinación de inversión catiónica y vacancias de oxígeno. Luego de encontrar el sitio de menor energía para la formación de una vacancia de oxígeno en la red huésped (en la primera esfera de coordinación del Zn en el sitio B, pero no en la primera esfera de coordinación del Fe en sitio A), lo que predicen los cálculos es que la solución de menor energía es una configuración ferrimagnética en la cual se invierten los espines de un átomo de Fe primer vecino al sitio de vacancia y el espín del Fe primer vecino al Fe localizado en el sitio A. En esta configuración el momento magnético neto es de $20,0 \mu_B$ por celda unidad. Claramente los defectos (vacancias de oxígeno, inversión catiónica) inducen entonces la aparición de comportamiento ferrimagnético con un alto momento magnético neto. Este resultado explica (y unifica) las conclusiones obtenidas en diferentes trabajos experimentales reportados en la literatura [Melo 2018, Melo 2019, Stewart 2007, Rodriguez 2011].

Similarmente a lo que ocurría para los casos de ZnFe_2O_4 reducida o con inversión (separadamente), en el caso de ZnFe_2O_4 reducida y parcialmente invertida, dos de los átomos de Fe primeros vecinos al sitio de vacancia presentan momentos magnéticos menores (de $-3,6$ y $+4,0 \mu_B$) a los de los otros átomos de Fe de la estructura ($\pm 4,2 \mu_B$). En consecuencia, ninguno de los resultados obtenidos para el caso de vacancias de oxígeno e inversión catiónica obtenidos en forma independiente, se altera por considerar ambos defectos estructurales en conjunto.

Un segundo resultado que surge es que las vacancias de oxígeno disminuyen la energía necesaria para producir una inversión de 85 meV (sistema sin vacancias de oxígeno) a 32 meV (sistema reducido). Este es un resultado muy importante, debido a que muestra que la presencia de vacancias de oxígeno favorece la inversión catiónica. Muestras crecidas en atmósferas reductoras, en las cuales se incrementa el número de vacancias de oxígeno, tendrán mayor grado de inversión que las muestras crecidas en atmósferas ricas en oxígeno y, por lo tanto, la respuesta magnética será distinta. En cuanto a la energía de formación de una vacancia de oxígeno, se encontró que en presencia de inversión esta energía es de $7,4 \text{ eV}$, el cual es un valor menor al encontrado para el caso de la energía de formación de una vacancia en la estructura normal ($7,8 \text{ eV}$).

3.2. Superficie (001) de ZnFe_2O_4 . Reconstrucción superficial.

El objetivo de esta sección es estudiar diferentes terminaciones de la superficie (001) de la ferrita ZFO, y cómo la presencia de la superficie afecta la formación de defectos. Debemos destacar que en una ferrita normal y sin polarización de espín (o el caso ferromagnético) las superficies (100), (010) y (001) son equivalentes. En el caso que se incluya el espín, la reducción de la simetría hace que estas superficies puedan no ser equivalentes, como ocurre en el caso de la configuración magnética de menor energía de ZnFe_2O_4 prístina. Un efecto similar ocurre en el caso de sistemas con algún grado de inversión. Por este motivo, estudiamos las superficies (100), (010) y (001), encontrando que esta última es la de menor energía (Resultados similares fueron encontrados en los trabajos de Guo 2020 y Guo 2019), y en ella nos centraremos [Salcedo Rodríguez 2020]. Dos tipos de terminaciones de la superficie (001) pueden ser obtenidas del volumen ZFO: Una completamente terminada en sitios A (dos sitios A) y otra terminada en sitios B y oxígenos (4 sitios B y 8 oxígenos), ver figura 3.2. Dado que la ferrita de Zn presenta la estructura normal, los sitios A estarán ocupados por Zn^{2+} y los sitios B por Fe^{3+} . Así, tendremos una terminación que expone átomos de Zn y denotaremos 2Zn y una que expone hierros y oxígenos, que por su estequiometría llamaremos 4O-4Fe-4O. Adicionalmente, para estudiar el efecto de una atmósfera reductora, la terminación 4O-4Fe-4O fue también analizada. Esta terminación se obtuvo eliminando los cuatro átomos de oxígeno externos de la terminación 4O-4Fe-4O, y la denotaremos 4O-4Fe.

Las tres terminaciones se estudiaron con los slabs simétricos introducidos en el capítulo anterior y teniendo en cuenta la reconstrucción superficial. Después de la minimización de fuerzas, en los casos de las terminaciones 2Zn y 4O-4Fe-4O se produce una fuerte reconstrucción superficial. Para la terminación superficial de 2Zn, los átomos superficiales de Zn se relajan hacia el interior del volumen atómico del slab, siendo la magnitud del desplazamiento de los átomos de Zn del orden de 1 \AA (ver Figura 3.2 d). En el caso de la terminación 4O-4Fe-4O, los átomos de Zn ubicados en la capa inmediatamente por debajo de la superficial ($1,1 \text{ \AA}$ por debajo de la capa superficial 4O-4Fe-4O) se relaja hacia la superficie. La magnitud del desplazamiento de los átomos de

Zn a lo largo de la dirección z es del orden de $0,5 \text{ \AA}$. Como primera observación, podemos señalar que nuestros cálculos *ab initio* predicen que, después de la reconstrucción superficial, ambas terminaciones producen una estructura similar con una capa superficial de $4\text{O}-4\text{Fe}-2\text{Zn}-4\text{O}$. En el caso de la terminación superficial $4\text{O}-4\text{Fe}$ reducida, la reconstrucción superficial es menos pronunciada. Tanto FP-LAPW+LO como el método PP-PW predicen muy similares reconstrucciones superficiales.

Las terminaciones reconstruidas se muestran en la figura 3.2 para el caso del slab de $9,6 \text{ \AA}$ de espesor del material y 10 \AA de vacío y en la figura 3.3. para el caso del slab de $18,1 \text{ \AA}$ de espesor de la capa atómica y 10 \AA de vacío.

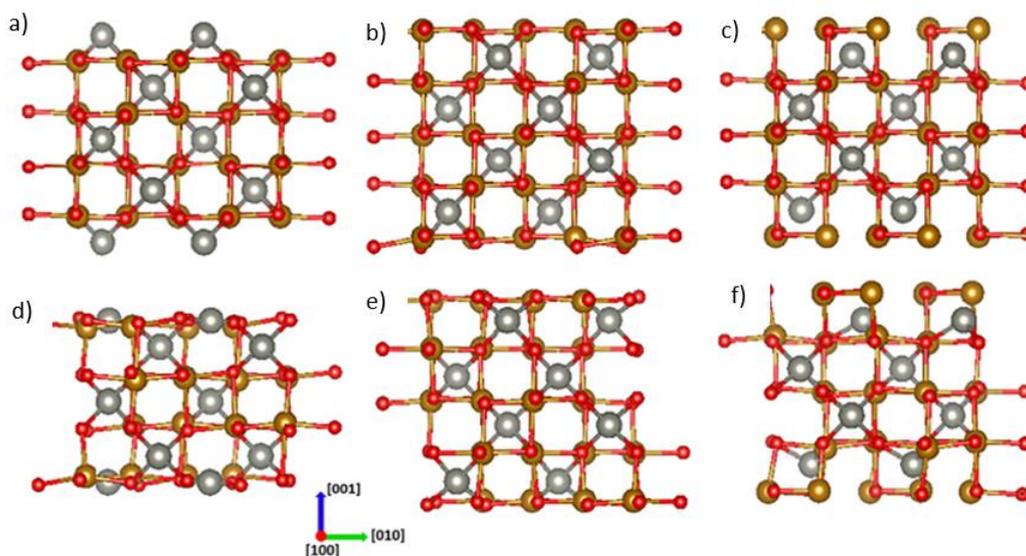


Figura 3.2. Terminaciones de la superficie (001) de ZnFe_2O_4 estudiadas en este trabajo. a) y d) corresponden a la terminación 2Zn . b) y e) a la terminación $4\text{O}-4\text{Fe}-4\text{O}$ y c) y f) a la terminación $4\text{Fe}-4\text{O}$. La parte superior corresponde a las estructuras no reconstruidas y se repite del capítulo anterior para una mejor comparación. La parte inferior corresponde a las terminaciones reconstruidas. En todos los casos los resultados corresponden al slab de $9,6 \text{ \AA}$ de espesor del material y 10 \AA de vacío.

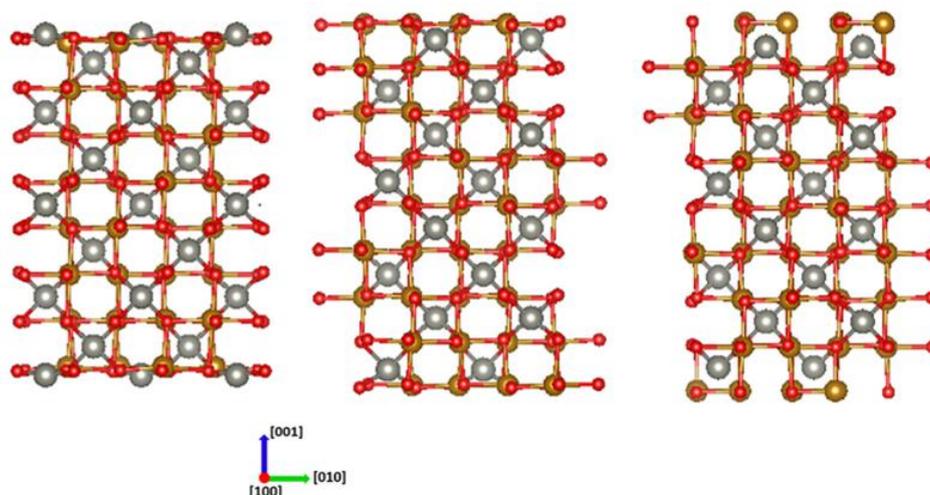


Figura 3.3. Terminaciones reconstruidas de la superficie (001) de ZnFe_2O_4 correspondientes al slab de $18,1 \text{ \AA}$ de espesor del material y 10 \AA de vacío.

Es importante mencionar que la reconstrucción estructural de las diferentes terminaciones de la superficie (001) de $ZnFe_2O_4$ implican un movimiento casi vertical (dirección z en las Figs. 3.2 y 3.3) de las capas superficiales y subsuperficiales. En una muestra real pueden ocurrir reconstrucciones más complejas (en las que se altera la simetría bidimensional de la superficie en el plano x - y). Estas reconstrucciones no pueden describirse con el slab que hemos utilizado para simular las terminaciones superficiales. Para estudiar estas reconstrucciones complejas las dimensiones del slab deben ser duplicadas (al menos) en las direcciones x e y . Estos cálculos implican el uso de slabs con más de 220 átomos (más el vacío) y requieren tiempos de cómputo y recursos extremadamente grandes

3.3. Energía superficial y terminación más estable.

Ahora que tenemos las terminaciones reconstruidas, debemos evaluar cuál es la estable. No podemos comparar directamente las tres terminaciones ya que no contienen el mismo número de átomos ni en la misma proporción. Por lo tanto, lo que haremos para determinar la estabilidad relativa de cada superficie es calcular la energía superficial.

Como ya hemos discutido, las superficies se pueden crear por división a lo largo de un plano del material volumétrico. La energía superficial, γ , es la energía necesaria para abrir el cristal y generar la superficie. La energía superficial se puede determinar a partir de un cálculo DFT y el modelo de slab usando:

$$\gamma = \frac{1}{2A} (E^{slab} - nE^{bulk}) \quad (3.1)$$

donde E^{slab} es la energía total del slab con el que simulo una dada terminación superficial, E^{bulk} es la energía de una fórmula unidad del material volumétrico, n es el número de formula unidad en el modelo de slab, A es el área de la superficie y el 2 da cuenta que en el modelo del slab se generan dos superficies, la superior y la inferior. Normalmente, γ se suele expresar en unidades de J/m^2 . En los cálculos DFT es más natural definir las energías superficiales en $eV/\text{\AA}^2$ ($1 J/m^2=16,02 eV/\text{\AA}^2$). Esta ha sido la aproximación que podemos denominar “tradicional” para el cálculo de γ .

En este punto, debemos hacer dos comentarios muy importantes. En primer lugar, debemos tener en cuenta que al simetrizar el slab se rompe la estequiometría del slab, por lo cual no hay un valor de n que se pueda introducir en la ecuación 3.1. De esta forma, la ecuación 3.1 se modifica para tener en cuenta la capa que se agrega para simetrizar el slab a:

$$\gamma = \frac{1}{2A} [E^{slab} - (nE^{bulk} + \sum_i n_i E_i)] \quad (3.2)$$

donde ahora n_i es el número de átomos de Zn, Fe u O que se agregan para simetrizar el slab. A modo de ejemplo, para la terminación 2Zn simetrizada $n=8$, $n_{Zn}=2$, $n_{Fe}=N_O=0$; para la terminación 4O-4Fe-4O $n=8$, $n_{Zn}=0$, $n_{Fe}=4$, $N_O=8$ (también se puede usar $n=10$, $n_{Zn}=-2$, $n_{Fe}=N_O=0$) y para la terminación 4Fe-4O, $n=8$, $n_{Zn}=0$, $n_{Fe}=4$, $N_O=0$ (o $n=10$, $n_{Zn}=-2$, $n_{Fe}=N_O=-8$). E_i son los potenciales químicos del Zn, Fe y O que deben satisfacer:

$$E(ZnFe_2O_4) = E_{Zn} + 2E_{Fe} + 4E_O$$

$$E(\text{FeO}) = E_{\text{Fe}} + E_{\text{O}}$$

$$E(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2E_{\text{Fe}} + 3E_{\text{O}}$$

$$E(\text{ZnO}) = E_{\text{Zn}} + E_{\text{O}}$$

donde $E(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$, $E(\text{FeO})$, $E(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ y $E(\text{ZnO})$ son las energías de una fórmula unidad de ZnFe_2O_4 , FeO , Fe_2O_3 y ZnO , respectivamente. E_{O} se obtuvo a partir de la energía de la molécula de oxígeno, $E_{\text{O}} = (1/2)E(\text{O}_2)$.

La energía superficial definida en las ecuaciones 3.1. o 3.2. es la diferencia de dos cantidades muy similares que se calculan de forma diferente. En el caso del cálculo de la superficie mediante un modelo de slab se emplea una supercelda comparativamente grande, que incluye un espacio vacío, y utilizando un compromiso entre precisión y tiempo computacional. Por el otro lado, se debe recurrir a modelos para determinar las energías E_i en los sistemas metálicos o sus óxidos, o mediante cálculos de átomos aislados. Estos cálculos tienen una convergencia que puede ser muy diferente a la de aquellos realizados en el modelo del slab. Podemos preguntarnos entonces como dependen los resultados para γ del modelo escogido para determinar E_i y como asegurar convergencias similares. Desafortunadamente, no existe una solución única para este último problema, aunque se puede minimizar haciendo todo lo posible para garantizar que cada una de las dos energías esté bien convergida (con el mismo grado de convergencia) con respecto al número de capas en el modelo de slab, puntos k , tamaño de la base, etc. Veremos entonces como resolver este problema a lo largo de este capítulo.

En la Tabla 3.1 presentamos los resultados para γ obtenidos en los cálculos FP-LAPW+LO y PP-PW considerando diferentes tamaños de slabs. Comencemos con los cálculos PP-PW. Tanto para una capa atómica de espesor de 9,6 Å como de 17 Å y un vacío de 10 Å, los resultados obtenidos mediante PP-PW son muy similares. En todos los casos γ es positiva lo que indica que se debe entregar energía para formar las superficies. De la comparación de los valores de γ para cada terminación se deduce que la más estable es la 2Zn seguida por la 4O-4Fe-4O y la 4O-4Fe, que sólo es estable a bajas presiones de oxígeno [Salcedo Rodríguez 2020]. La similitud entre los resultados obtenidos para los slabs que contienen capas atómicas de espesor 9,6 Å y a 17 Å muestra que la interacción entre las capas superficiales inferior y superior es despreciable. Cálculos PP-PW realizados utilizando como modelo para la superficie un slab de 25,5 Å de espesor de la capa atómica y un vacío de 16 Å confirman todos los resultados discutidos para la estabilidad de la superficie. Podemos discutir ahora las predicciones FP-LAPW+LO. Como podemos ver en la tabla 3.1, si bien FP-LAPW+LO predice que la menor energía superficial corresponde a la terminación 2Zn, seguida por la 4O-4Fe-4O, en perfecto acuerdo con los cálculos antes discutidos, el signo predicho para γ es negativo, lo cual indicaría que el sistema tiende a formar más y más superficie. Este valor negativo, que no corresponde con los cálculos PP-PW, indicaría una predicción cualitativamente diferente, lo que no es esperable para dos métodos DFT equivalentes, por lo cual esta diferencia debe ser analizada y explicada. De un estudio profundo de convergencias y de considerar diferentes referencias para E_i podemos concluir que las diferencias en los valores de la energía superficial entre FP-LAPW+LO y PP-PW se corresponden aproximadamente a un corrimiento rígido. El signo negativo (no físico) predicho por los cálculos FP-LAPW+LO está relacionado con el modelo utilizado para el cálculo de las energías atómicas utilizadas en la ecuación 3.2. Dado el corrimiento entre

valores, la información física está contenida en la diferencia de energías superficiales entre terminaciones y no en su signo.

Para confirmar nuestras hipótesis referentes al signo de γ en los cálculos FP-LAPW+LO decidimos emplear un segundo modelo para las energías atómicas. Para esto tomamos el slab que contiene una capa atómica de 9,6 Å y un vacío de 20 Å. En el medio del vacío (es decir, a 10 Å de la superficie del material) se colocaron alternativamente un átomo de Fe, uno de Zn y una molécula de O₂ y se verificó que estos no tuvieran interacción con la superficie del material. De la resta de las energías del slab sin los átomos incorporados en el vacío y con los átomos incorporados determinamos E_{Fe} , E_{Zn} y E_O . Destacamos que esta determinación está basada en el hecho que no existe interacción entre el átomo incorporado y el material. Además, en estos cálculos se incrementó el grado de convergencia (mayor tamaño de la base, más puntos k). Si bien seguimos en el marco de un modelo tan arbitrario como el anterior para las energías atómicas, nos permite calcularlas con el mismo grado de convergencia que el slab, eliminado uno de los problemas que mencionamos en el cálculo de γ . Los resultados para la energía superficial de cada terminación se presentan en la tabla 3.1, última fila. Como podemos ver, la sistemática se mantiene, pero ahora el signo de γ para la terminación 2Zn es positivo, tal como es de esperar.

Método	Tamaño del slab	Modelo para E_i	2Zn (meV/Å ²)	4O-4Fe-4O (meV/Å ²)	4O-4Fe (meV/Å ²)
QE, PP-PW	9,6 Å+10 Å	A partir de óxidos	+155	+218	+306
QE, PP-PW	18 Å+ 10Å	A partir de óxidos	+158	+222	+380
FP-LAPW+LO	9,6 Å+10 Å	A partir de óxidos	-120	+310	+490
FP-LAPW+LO	9,6 Å +20Å	Átomo aislado en el vacío del slab	+70	+120	+250

Tabla 3.1. Energías de superficie γ determinada a partir de la ecuación 3.2 para las diferentes terminaciones estudiadas mediante FP-LAPW+LO, PP-PW y diferentes slabs.

Se indican tamaños de la capa atómica y del vacío y modelos para E_i .

Para terminar la discusión referida a las energías de formación, decidimos realizar un cálculo adicional, planteando una nueva estrategia para determinar la energía superficial de cada terminación. Discutiremos esta metodología en la siguiente sección.

3.4. Energía superficial. Una aproximación diferente al problema.

En la sección anterior, más allá del método empleado para calcular las energías atómicas, usamos la metodología tradicional para determinar la estabilidad de las diferentes terminaciones de la superficie (001) de ZnFe₂O₄ estudiadas. En esta sección nos centraremos en un modelo que nos permitirá analizar el proceso de generación de la superficie separándolo en varias partes y analizar la energía involucrada para cada una y ejemplificaremos a continuación.

El esquema general se esquematiza en la Figura 3.4. Inicialmente, partimos del material volumétrico (figura 3.4.a), del cual calcularemos su energía (E_1). Luego, abriremos el material, introduciendo una capa de vacío, en este caso de 20 Å de espesor en la dirección c , sin ningún tipo de reconstrucción estructural. Generamos así un slab asimétrico (figura 3.4.b). La energía de este sistema es E_2 . La diferencia $\Delta E_\alpha = E_2 - E_1$

es la energía necesaria para abrir el material, que debe ser positiva (se debe realizar un trabajo para abrir el material y generar las superficies). El paso siguiente es simetrizar el slab. Para esto, se incorpora en el vacío una capa atómica idéntica a la que se tiene en la cara inferior del slab. Esta capa la colocaremos a 10 Å de las capas de material. Para esta distancia no hay interacción entre la capa agregada y el material (podemos suponer que la capa se encuentra muy alejada de la superficie, en el infinito). Este sistema, con la capa que simetriza el slab en el centro del vacío (figura 3.4.c) tiene una energía E_3 . Posteriormente, esta capa se lleva a la posición en que debería repetirse en el material volumétrico (figura 3.4.d). En esta situación la energía del sistema es E_4 . La diferencia $\Delta E_\beta = E_4 - E_3$ nos dará la energía implicada en simetrizar el slab, es decir la energía implicada en traer desde (lo que podemos suponer) el infinito, hasta la posición desde la cual comenzaremos la reconstrucción superficial del sistema. Una vez computada la reconstrucción superficial (figura 3.4.e) se obtiene la energía final del sistema, E_5 . La diferencia $\Delta E_\gamma = E_5 - E_4$. Por supuesto, la energía del sistema luego de la reconstrucción debe ser menor que antes de la misma, y por lo tanto ΔE_γ es negativa. La energía superficial será entonces:

$$\gamma = \frac{1}{2A^2} (\Delta E_\alpha + \Delta E_\beta + \Delta E_\gamma) \quad (3.3)$$

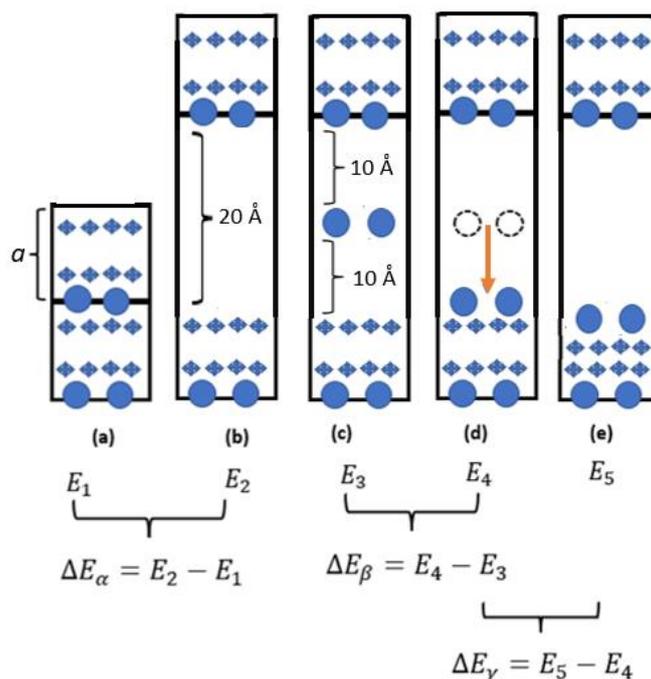


Figura 3.4. Diagrama esquemático que muestra las diferentes etapas del proceso de generación de una superficie en el marco del modelo de slab simétrico. (a) Material volumétrico (b) Apertura del material para generar el vacío. (c) se agrega una capa de átomos para simetrizar el slab, inicialmente a una distancia tal que no haya interacción con las capas de material. (d) Se lleva esta capa adicional de átomos a la posición en que se encontraría en el material volumétrico y a partir de la cual comenzará el proceso de reconstrucción superficial (e) Reconstrucción superficial. Se indica también la notación para la energía de cada sistema y las diferencias de energía en cada etapa del proceso de generación de la superficie.

Veamos el método para el cálculo de γ por partes para el caso de la terminación 2Zn. El cálculo de la energía del sistema volumétrico arroja que el mismo tiene una energía $E_1 = -74254,404$ Ryd. Luego, en idénticas condiciones, se calculó el sistema con un vacío de 20 Å. La energía de este sistema es $E_2 = -74253,250$ Ryd. Como comentario, la energía del sistema con un vacío de 10 Å es $-74253,254$ Ryd. De E_1 y E_2 obtenemos que la energía necesaria para abrir el material es $\Delta E_\alpha = +1,24$ Ryd. La energía del sistema para el cual se ha agregado una capa de dos átomos de Zn en el centro del vacío es $E_3 = -81435,716$ Ryd. Y la energía al llevar dicha capa de dos átomos de Zn a la posición inicial para la reconstrucción es $E_4 = -81436,010$ Ryd, de donde $\Delta E_\beta = -0,30$ Ryd. El signo - indica que el sistema gana energía al incorporar la capa de dos átomos de Zn. Finalmente, luego de la reconstrucción, la energía del sistema es $E_5 = -81436,471$ Ryd, con lo cual $\Delta E_\gamma = -0,45$ Ryd. Por lo tanto, la energía involucrada en todo el proceso es $\Delta E_\alpha + \Delta E_\beta + \Delta E_\gamma = +0,49$ Ryd. Y entonces $\gamma(2Zn) = +46$ meV/Å².

Para el caso de la terminación 4O-4Fe-4O, $\Delta E_\alpha = +1,24$ Ryd, $\Delta E_\beta = -0,49$ Ryd y $\Delta E_\gamma = -0,23$ Ryd, con lo cual $\gamma(4O-4Fe-4O) = +49$ meV/Å². Para la terminación reducida, $\gamma(4O-4Fe) = +57$ meV/Å². En conclusión, obtenemos el mismo resultado que en los cálculos anteriores, la terminación 2Zn es la más estable.

3.5. Un comentario sobre la convergencia en el cálculo de la energía superficial.

De Waele *et al.* [De Waele 2016] demostraron que las energías superficiales obtenidas en cálculos basados en GGA-PBE sobrestiman los valores experimentales en aproximadamente un 12 %. Luego de corregir esta sobreestimación aún resta una incertidumbre del orden de ± 15 meV/Å² en el valor de la energía superficial. De nuestros estudios de convergencia podemos inferir una incerteza del orden de 10 meV/Å² en γ . Teniendo en cuenta esta barra de error y la sobreestimación del 12%, la estabilidad de las terminaciones superficiales antes discutida no se altera.

3.6. Momentos magnéticos.

En el sistema volumétrico, al introducir vacancias de oxígeno se encontró que los Fe primeros vecinos al sitio de vacancia presentan momentos magnéticos que, en valor absoluto, son aproximadamente 0,6 μ_B menores al caso de los Fe que tienen completa la coordinación de primeros vecinos oxígeno: dos de los tres Fe primeros vecinos al sitio de vacancia de oxígeno cambian de 4,2 a 4,0 μ_B y 3,6 μ_B para el restante (en todos los casos, reportamos los valores absolutos del momento magnético en estos sitios Fe). Resulta entonces importante estudiar que ocurre en el caso de los Fe localizados en las capas superficiales de cada terminación, que presentan una menor coordinación que aquellos que se encuentran en capas más profundas del slab.

En la figura 3.5. presentamos los resultados para los momentos magnéticos de átomos de Fe, para el caso del *slab* de 18,1 Å de capa atómica, en función de la profundidad con respecto a la superficie para las tres terminaciones estudiadas. Como un resultado general se observa que los átomos de Fe de la capa superficial presentan un momento magnético menor que los que se encuentran en el interior de la capa atómica del slab. Para los átomos de Fe que están en la capa inmediatamente por debajo de la superficie o más internas, el valor del momento es el mismo que el obtenido en el sistema volumétrico y estequiométrico, $\pm 4,2$ μ_B . Para el caso de la terminación 4O-4Fe-4O, la magnitud del momento magnético de los átomos de Fe ubicados en la capa superficial (en los sitios B) es de 3,90 μ_B . Esta reducción de los momentos magnéticos de

los átomos de Fe localizados en las capas superficiales de ambas terminaciones está asociada al cambio en la coordinación de oxígenos primeros vecinos de estos átomos de Fe y el subsecuente cambio en la carga en sus esferas atómicas, que incrementan su población de $23,70e$ a $23,76e$ (una tendencia a ir del estado $3+$ a $2+$. La carga del Fe en $Fe^{2+}O^{2-}$ es $23,85e$). Esta reducción de los momentos magnéticos del Fe en las capas superficiales es aún más notable en el caso de la terminación 4O-4Fe, para el cual dos de los Fe presentan momentos magnéticos de $3,60 \mu_B$ (la carga en las esferas atómicas de estos átomos de Fe es $23,84e$, claramente un estado $2+$). Para las terminaciones 4O-4Fe y 4O-4Fe-4O no se encontró polarización de espín en los sitios Zn, mientras que se encontró una polarización de espín del orden de $0,15 \mu_B$ para algunos átomos de oxígeno. El momento magnético neto es nulo para la terminación 4O-4Fe-4O y de $2,00 \mu_B/\text{slab}$ para la terminación 4O-4Fe.

En el caso de la terminación superficial 2Zn, y similar a casos previos, los átomos de Fe localizados a $1,3\text{Å}$ debajo de la superficie (primera capa de átomos de Fe por debajo de la superficie) presentan un momento magnético de $\pm 4,0 \mu_B$, una reducción esperada debido a la menor coordinación de oxígeno de estos átomos de Fe en comparación con el caso de $ZnFe_2O_4$ en volumen. Pero, además, los átomos de Fe localizados $3,4 \text{Å}$ por debajo de la superficie presentan momentos magnéticos aún menores, de $\pm 3,6 \mu_B$. Este resultado, diferente al comportamiento de las terminaciones antes discutidas, puede ser explicado en términos de la reconstrucción superficial y el reordenamiento de carga que dicha reconstrucción induce: Cuando se considera la superficie 2Zn no reconstruida, los momentos magnéticos en los sitios Fe ubicados a $3,4 \text{Å}$ de la superficie tienen un valor de $\pm 4,2 \mu_B$. Luego de la reconstrucción superficial, estos momentos magnéticos se reducen a $\pm 3,6 \mu_B$.

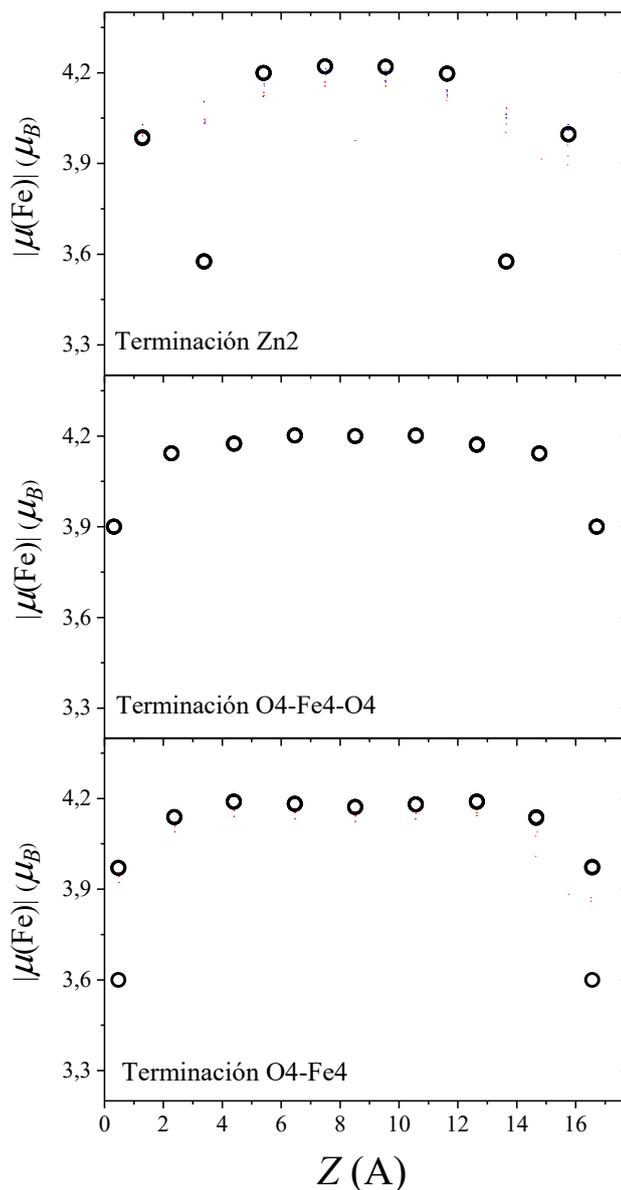


Figura 3.5: Momento magnético μ en los sitios de Fe (recordar que los Fe se encuentran localizados en los sitios B de la estructura) en función de la distancia (en \AA) a la superficie para las tres terminaciones superficiales aquí estudiadas. $Z=0$ corresponde a la capa inferior de los *slabs*.

3.7. Grado de inversión superficial de ZnFe_2O_4 .

La ferrita de Zn se reporta en la literatura como normal [Smit 1959, Greenwood 1970, Sickafus 2004]. Y este es el resultado que hemos obtenido en nuestros cálculos para ZnFe_2O_4 [Melo 2018, Melo 2019]: la estructura de equilibrio corresponde al caso en que los iones Zn^{2+} ocupan los sitios A mientras que los iones Fe^{3+} ocupan los sitios B. Basados en este resultado es que hemos simulado las diferentes terminaciones (001) de esta ferrita. Asumimos que esta ocupación se conserva en la superficie. Sin embargo, dependiendo del método y condiciones de crecimiento de las muestras se pueden producir sistemas con cierto grado de inversión catiónica [Nakashima 2007]. Y este es un punto muy importante, ya que las propiedades electrónicas y magnéticas de las

ferritas en general y ZnFe_2O_4 pueden variar significativamente según las distribuciones de cationes en las subredes de sitios A y B de la estructura. En una ferrita en la cual sólo el Fe presenta un momento magnético y la estructura es la normal, como ZnFe_2O_4 sólo se dan interacciones magnéticas de súper-intercambio entre átomos de Fe mediados por átomos de oxígeno del tipo B-O-B. Al inducirse un cierto grado de inversión, un desorden estructural, se dan además interacciones A-O-B y A-O-A. La interacción A-O-B es dominante por sobre la interacción B-O-B [Hakim 2011, Melo 2018], por lo cual el desorden estructural causado por la inversión catiónica cambia la interacción entre átomos de Fe, y en consecuencia las propiedades magnéticas del sistema cambian.

Experimentalmente se ha observado que al reducir las dimensiones de sistema (películas delgadas o nanopartículas de ZnFe_2O_4) las muestras presentan un cierto grado de inversión. Un claro ejemplo de la relación entre grado de inversión y respuesta magnética son los trabajos de Ramallo *et al.* [Ramallo 2007] y Stewart *et al.* [Stewart 2007], donde se estudiaron nanopartículas de entre 6 nm y 13 nm de tamaño de ZnFe_2O_4 . Mediante espectroscopía XANES los autores demostraron que estas nanopartículas presentan un cierto grado de inversión catiónica superficial, siendo aquellas con mayor grado de inversión las de mayor respuesta ferrimagnética. A partir de un análisis mediante dicroísmo circular magnético (XMCD) y espectroscopía Mössbauer, se concluyó que la inversión catiónica es el factor principal que modifica el orden magnético de largo alcance e incrementa el momento magnético del sistema. El rol del efecto tamaño es favorecer la inversión catiónica. Conclusiones similares fueron obtenidas por Jesus *et al.* [Jesus 2014] y Nakashima *et al.* [Nakashima 2007]. En trabajos previos en nuestro grupo, J. Quintero demostró, a partir de cálculos DFT en ZnFe_2O_4 volumétrico que la presencia de vacancias de oxígeno favorece la inversión catiónica y que ambos defectos (aún en muy baja concentración), pero sobre todo la inversión catiónica, favorecen la aparición de un momento magnético neto por celda unidad. Notemos que la presencia de la vacancia de oxígeno en el volumen implica una reducción de la coordinación de los átomos de Fe/Zn, tal como ocurre en la superficie del material.

Por esto es que es importante estudiar que ocurre con la inversión catiónica (un defecto en volumen) a nivel superficial. Para esto, se estudiaron las terminaciones 4O-4Fe-4O y 2Zn, considerando diferentes posibilidades de inversión catiónica, partiendo del caso normal y la terminación 4O-4Fe-4O (Figura 3.6.a). El primer punto a estudiar es qué átomos Fe y Zn participan en el proceso de inversión. Para resolver este punto realizamos cálculos intercambiando un átomo de Zn con uno de los Fe localizados a la menor distancia posible (Fe en sitio B por su primer vecino Zn en sitio A), siendo esta distancia Fe-Zn del orden de 3,5Å. En un segundo cálculo, se intercambiaron átomos Fe y Zn que están lejos el uno del otro, a una distancia de 5,5 Å. A partir de la energía total de cada sistema, se determinó que la menor energía de inversión corresponde al caso en el que un átomo de Fe se intercambia con uno de sus primeros vecinos Zn. Por lo tanto, utilizaremos este resultado en los siguientes estudios. En este marco, el primer caso considerado fue intercambiar un átomo de Zn en sitio A con un Fe en sitio B, siendo este sitio el vecino más cercano al sitio A en estudio (Figura 3.6.b) en las capas superficial y sub-superficial. Luego se consideraron dos inversiones, una en cada cara del *slab*, (Figura 3.6.c) y cuatro inversiones (Figura 3.6.d). Este último caso corresponde a una superficie totalmente invertida. Finalmente, se consideró el caso de una inversión en el interior del *slab* (Figura 3.6.e).

Un segundo problema a resolver es la configuración de espín de equilibrio en cada caso de inversión. Inicialmente asumiremos que el Fe (o los átomos de Fe) que ahora ocupa un sitio A conserva la orientación de espín que tenía originalmente en el sitio B (el Zn en ningún caso se polariza). Posteriormente, estudiaremos el efecto de invertir el espín de un Fe, es decir, sistemas con ordenamiento ferrimagnético (entendiendo por ferrimagnético un sistema con un momento magnético neto por slab, pero menor al del sistema ferromagnético).

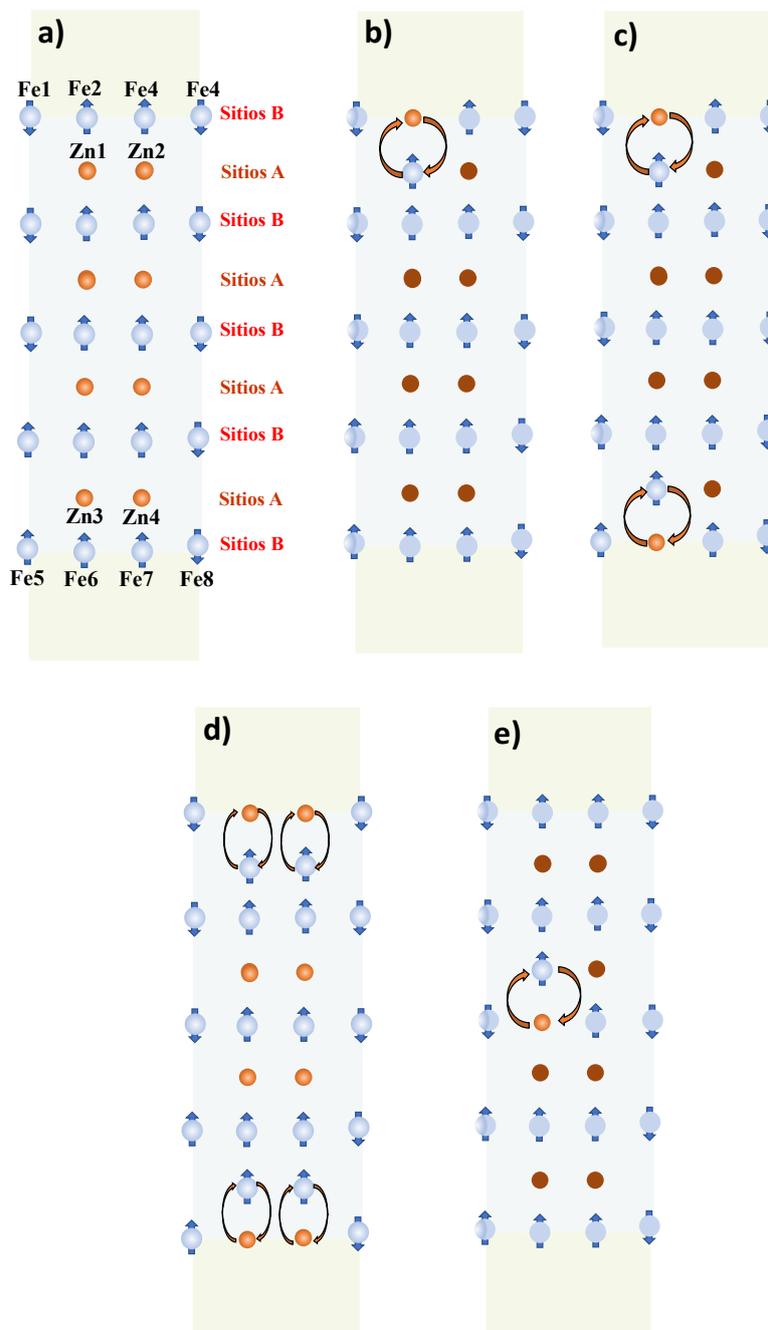


Figura 3.6. Inversiones catiónicas en la terminación 4O-4Fe-4O de la superficie (001) de ZnFe_2O_4 . (a) slab simétrico con la estructura normal; (b) misma terminación con una inversión en la superficie; (c) una inversión en cada cara del slab; (d) dos inversiones en cada cara del slab (superficie invertida); (e) inversión en el interior de la capa atómica del slab.

Los resultados obtenidos del estudio de diferentes inversiones para el caso de la terminación 4O-4Fe-4O se reportan en la Tabla 3.2, que, como ya mencionamos, corresponden al caso en que los átomos de Fe en sitios A conservan su orientación de espín original. Para facilitar la comparación, hemos referido las energías al caso de la estructura del slab normal. Como podemos ver, y en forma similar al sistema volumétrico, generar una inversión catiónica en el interior del slab es energéticamente desfavorable (el sistema con inversión en el centro de la capa atómica tiene una energía 200 meV mayor que el caso normal), mostrando que el interior del slab se comporta como el sistema volumétrico. Por el contrario, el sistema con una inversión en la superficie tiene una energía menor (70 meV menor) que el sistema normal. Por lo tanto, la inversión catiónica, un defecto en el volumen, se convierte en parte constituyente de la superficie. Lo mismo ocurre para el caso de una inversión en cada cara del slab. Si aumentamos el grado de inversión, para nuestra geometría de slab una inversión total en la superficie, el sistema presenta mayor energía 870 meV mayor que el sistema normal. Por lo tanto, esta situación es energéticamente desfavorable y nuestra que, en la superficie, se genera un grado de inversión parcial. Es importante destacar que estos resultados se verificaron construyendo un slab más grande, de 18,1 Å de espesor de capa atómica.

ZnFe₂O₄. Terminación 4O-4Fe-4O			
Estructura	Energía (meV)	Banda prohibida (eV)	μ^{total} (μ_B)
Normal	0	0,04 / 0,04	0,0
1 inversión en superficie	-70	1,8 / 0,6	4,0
2 inversiones en superficie, una en cada cara	-80	1,8 / 0,6	4,0
4 inversiones en superficie (superficie invertida)	+870	0,4 / 0,5	4,0
Inversión en el interior del slab	+200	0,5 / 0,6	0,0

Tabla 3.2. Energías obtenidas considerando diferentes casos de inversión en el slab que modela la terminación 4O-4Fe-4O de la superficie (001) de ZnFe₂O₄. Reportamos también el ancho de la banda prohibida y el momento magnético total por slab.

Concluimos entonces que, en presencia de la superficie, el sistema tiende a aumentar el grado de inversión, en excelente acuerdo con los resultados experimentales. Para tratar de determinar cuál es el grado de inversión superficial, se requieren cálculos considerando slabs de mayor tamaño, al menos $2a \times 2a \times 1c$. Dado el número de átomos involucrados en este sistema (más el vacío) y la precisión requerida, este estudio implica un volumen muy grande de cálculo.

Un resultado muy interesante es que el sistema con inversión superficial se caracteriza por un momento magnético total de 4,0 μ_B /slab (en la configuración normal, el momento magnético total es nulo). Nuevamente, este resultado está en perfecto acuerdo con los resultados experimentales, que muestran que al producirse un cierto

grado de inversión catiónica el sistema presenta un momento magnético neto mayor. Además, se abre una banda prohibida de 1,8 eV en uno de los canales de espín y de 0,6 eV en el otro para el caso de los sistemas de menor energía (ver Tabla 3.2).

El cambio en el grado de inversión catiónica superficial genera un cambio en las cargas en las esferas atómicas del Fe, que podemos estudiar mediante un análisis de Bader [Bader 1994]. En el caso del sistema volumétrico, las cargas en las esferas del Zn (en sitio A) es de 27,89e, y de 23,70e en las del Fe (en sitio B). lo que corresponde a un estado de oxidación 2+ para los iones Zn y 3+ para los Fe. En el slab con la estructura normal, la carga en las esferas atómicas de los Fe que se encuentran en la capa superficial (Fe 1 al 8, en la Figura 3.6.a) es 23,76e, lo que indica una tendencia de estos iones al estado Fe²⁺. La carga en las esferas atómicas del resto de los Fe, localizados ya en el interior del *slab*, es de 23,70e, la misma que el volumen (y, por lo tanto, Fe³⁺). Los Zn que se encuentran en la capa por debajo de la superficie de Fe tienen una carga de entre 27,88-27,90e, la misma que en el volumen, mostrando que todos los Zn del slab se comportan como 2+ independientemente de la profundidad a la superficie. Al generarse la inversión, los Zn conservan una carga del orden de 27,90e. Los Fe en sitio A tienen una carga de 23,71e (un estado 3+). De la misma forma, dos de los Fe en superficie presentan una carga de 23,72e y los restantes de 23,80e, estos últimos ahora tienen un estado 2+.

Para el sistema con inversión parcial en superficie se estudió la energía necesaria para invertir un espín. Para esto se consideraron diferentes posibilidades en función de la distancia del Fe al cual se le invierte el espín con respecto al sitio de inversión. En un primer cálculo se invirtió el espín del Fe en sitio A. Cuando el espín de este átomo de Fe se invierte, su momento magnético cambia de +4,0 μ_B a -4,1 μ_B , y el sistema resultante tiene un momento magnético neto del orden de (en valor absoluto) de 6,0 μ_B /slab. Como se puede ver en la Tabla 3.3, este sistema con mayor momento magnético neto tiene una energía que es +10 meV mayor que el sistema con un momento magnético neto de 4,0 μ_B /slab, diferencia de energía que está en el límite de nuestro error de precisión.

ZnFe₂O₄. Terminación 4O-4Fe-4O.			
	Energía (meV)	Banda prohibida (eV)	μ^{total} (μ_B)
Normal	0	0,04 / 0,04	0,0
1 inversión en superficie, espines en la configuración de la figura 3.6.	-70	1,8 / 0,6	4,0
1 inversión en superficie, inversión del espín del Fe en sitio A	-60	1,8 / 0,5	6,0
1 inversión en superficie, inversión del espín del Fe2 (Fig. 3.6)	-60	1,7 / 0,4	6,0

Tabla 3.3. Energías de diferentes configuraciones magnéticas para el caso de la terminación 4O-4Fe-4O para caso de inversión parcial superficial.

En el caso en que se invierte el espín de un Fe primer vecino del átomo de Fe en sitio A (a una distancia de 3,53 Å, Fe 1 en la figura 3.6.a), el sistema resultante tiene un momento magnético neto del orden de $6,0 \mu_B$ por celda unidad. Para esta configuración de espín, la diferencia de energía con el sistema con momento magnético neto de $4,0 \mu_B$ es de +10 meV. Nuevamente, estas diferencias de energía están en el orden de nuestro error de convergencia, por lo cual las soluciones con inversión parcial superficial y momentos magnéticos netos de $4,0 \mu_B$ o $6,0 \mu_B$ pueden considerarse degeneradas y todas tienen menor energía que el sistema antiferromagnético (ver Tablas 3.2 y 3.3), reforzando la idea que en la inversión catiónica superficial se encuentra el origen de la respuesta magnética de las películas delgadas de ZnFe_2O_4 .

Como podemos ver en las tablas 3.2 y 3.3, la presencia de la superficie también genera un cambio en el gap del sistema. Estudios de primeros principios realizados en nuestro grupo [Melo 2018, Melo 2019] han mostrado que la ruptura de la simetría en ZnF_2O_4 , originada al considerar configuraciones de espín de baja simetría, tiene un papel muy importante en la estructura de bandas del sistema y que el gap depende de esta simetría: a mayor simetría de la estructura menor gap. Los resultados experimentales indican que ZnF_2O_4 en volumen es un semiconductor (o un aislante), con un gap de energía del orden de 2,0 eV [Judith 2013], aunque también en la literatura se ha reportado una dispersión de resultados [Melo 2018, Melo 2019]. La aproximación GGA+ U , con un U de 5 eV predice un gap del orden de 2,0 eV para ZnF_2O_4 , resultado que es prácticamente independiente de la configuración de espín, siempre que ésta sea antiferromagnética y de baja simetría. La aproximación TB-mBJ da como resultado un gap de energía de 2,3 eV para la configuración de equilibrio de ZnF_2O_4 . Al reducir las dimensiones al caso de la película delgada, el gap del sistema normal se reduce a 0,04 eV para ambos canales de espín debido a la aparición de niveles de superficie en la estructura electrónica del sistema (ver figura 3.7). Estos niveles se generan en estados $3d$ de átomos de Fe que se encuentran en la capa superficial del slab y en la inmediatamente por debajo. Estos estados de superficie también presentan contribuciones de los átomos de Zn y O próximos a la superficie. Los átomos de Fe en el interior de la capa atómica del slab presentan pDOS idénticas a los átomos de Fe en volumen. En el caso del slab de ZnF_2O_4 con inversión parcial en las capas superficiales el sistema recupera su naturaleza aisladora, abriéndose un gap de 1,8 eV en el canal up y de 0,6 eV en el canal dn. El gap vuelve a reducirse en el caso de inversión total en la superficie (ver figura 3.7). Sería de interés estudiar, con slabs de mayor dimensión en las direcciones x e y , como depende el gap de grados intermedios de inversión.

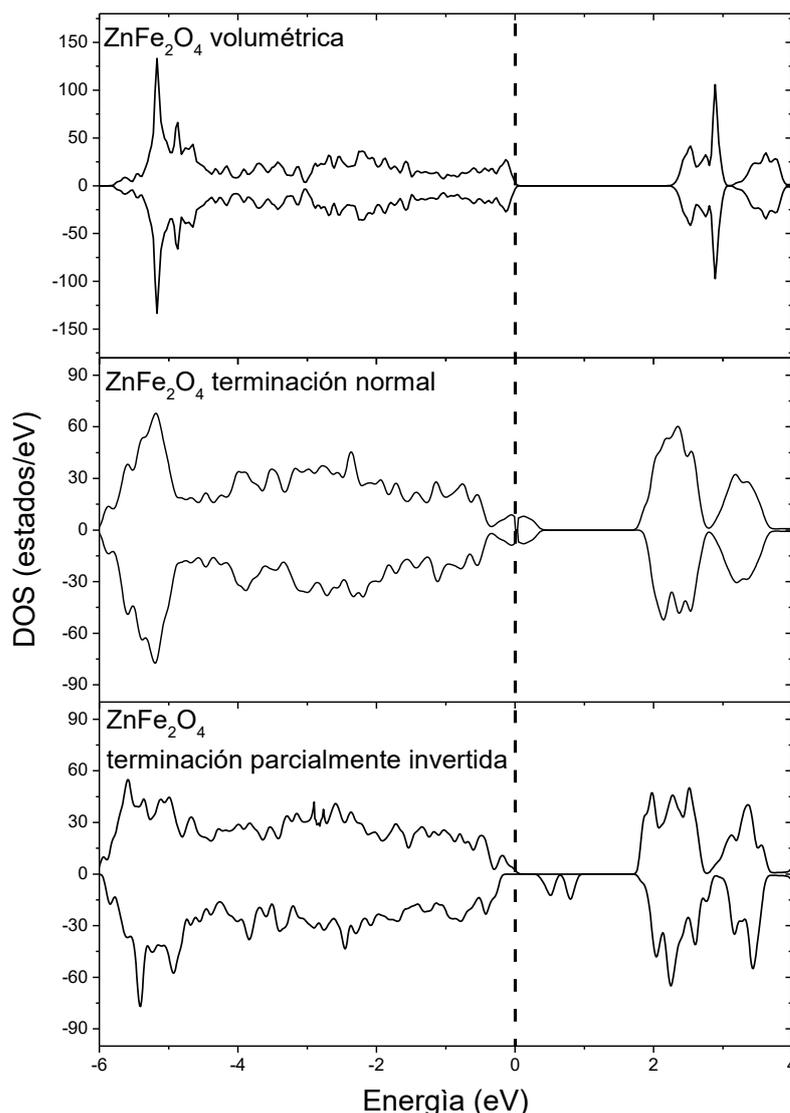


Figura 3.7. Densidad de estados (DOS) para la terminación 4O-4Fe-4O de la superficie (001) de ZnFe_2O_4 para los casos de la estructura de la terminación normal (figura del centro) y con inversión parcial en la superficie (abajo). Para comparar incluimos la DOS de ZnFe_2O_4 en volumen (arriba).

En el caso de la superficie 2Zn, realizamos los mismos estudios, analizando diferentes posibilidades de inversión catiónica (ver figura 3.8) y configuraciones de espín. Como podemos ver en la tabla 3.4, al generar una inversión en la superficie (sea una inversión en una de las caras o una en cada una de las caras del slab), se obtienen soluciones con menor energía que en el caso del slab con la estructura normal. Por otro lado, una superficie completamente invertida o una inversión en el interior del slab son energéticamente desfavorables. Por lo tanto, en el caso de la terminación que expone átomos de Zn, el sistema evoluciona de normal a parcialmente invertido en la superficie y subsuperficie. Al estudiar las posibles configuraciones de espín, se observa que al invertir el espín del Fe que ahora ocupa el sitio A, se obtiene una solución que es la de menor energía y que tiene un momento magnético neto de $8,0 \mu_B/\text{slab}$ (ver tabla 3.3). El mismo resultado se obtiene para el caso de una inversión en cada cara del slab. Nuevamente, este resultado está en perfecto acuerdo con los obtenidos

experimentalmente, que muestran que sistemas con alta relación superficie/volumen (como nanopartículas) presentan un cierto grado de inversión superficial y que a mayor grado de inversión mayor respuesta magnética. Para el caso de la terminación 2Zn la banda prohibida del sistema es menor al del caso volumétrico (gap del orden de 1,5 eV) y menos dependiente del grado de inversión superficial que para la terminación 4O-4Fe-4O (ver figura 3.9.).

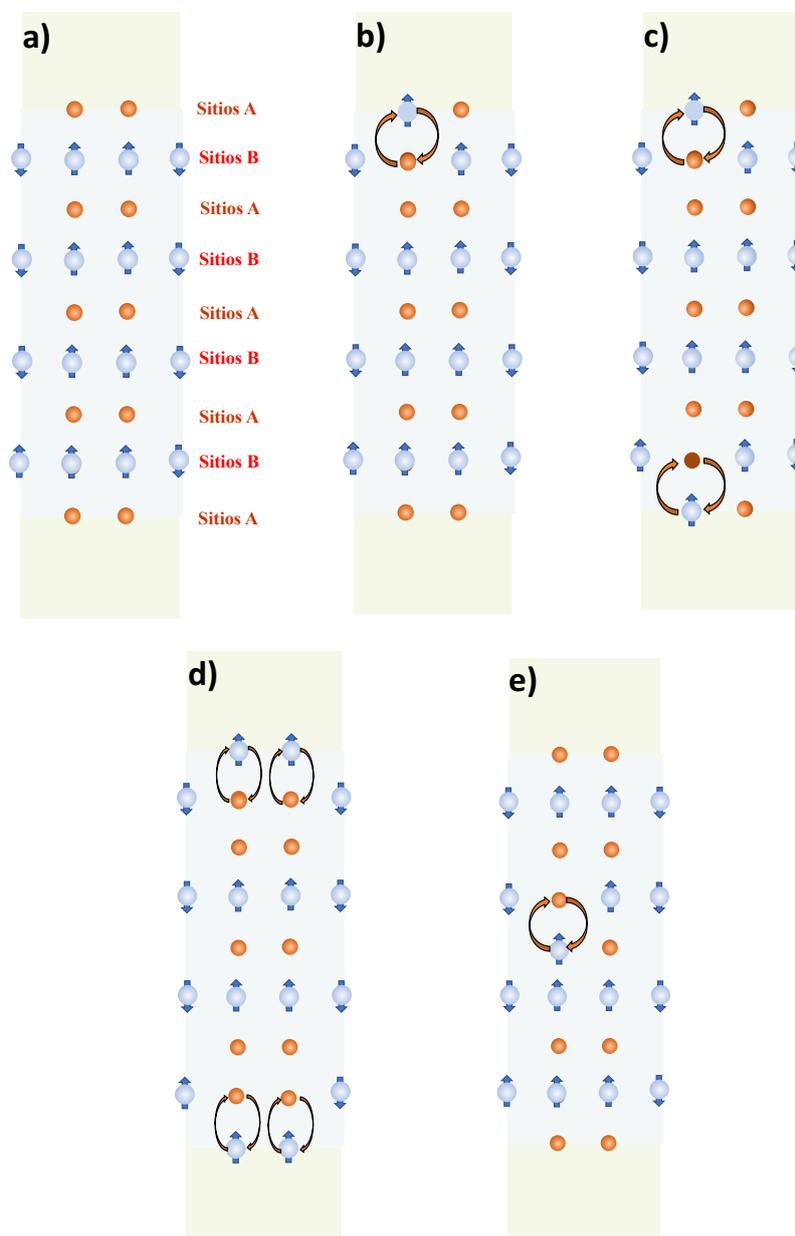


Figura 3.8. Inversiones catiónicas en la terminación 2Zn de la superficie (001) de ZnFe₂O₄. (a) slab simétrico con la estructura normal; (b) misma terminación con una inversión en la superficie; (c) una inversión en cada cara del slab; (d) son dos inversiones en cada cara del slab (superficie invertida); (e) inversión en el interior de la capa atómica del slab.

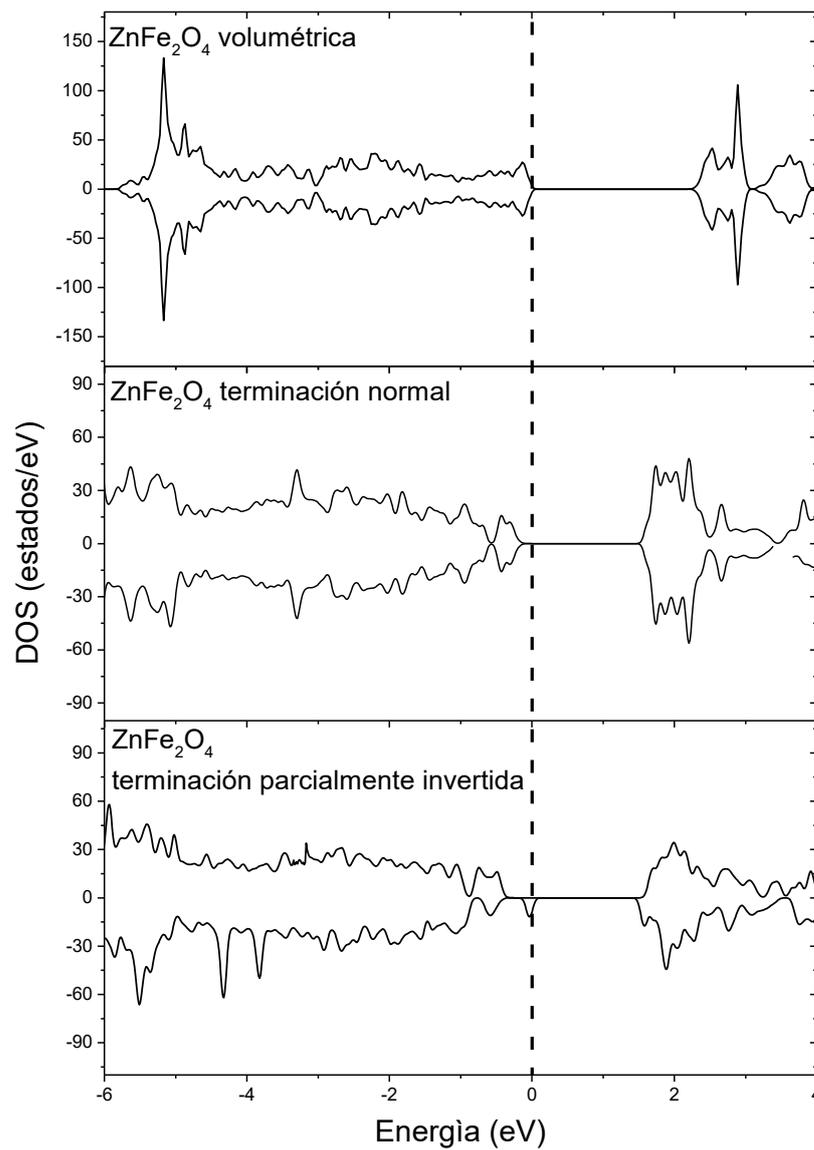


Figura 3.9. Densidad de estados de estados (DOS) para la terminación 2Zn de la superficie (001) de ZnF₂O₄ para los casos de la terminación normal (figura del centro) y con inversión parcial en la superficie (abajo). Para comparar incluimos la DOS de ZnF₂O₄ en volumen (arriba).

ZnFe ₂ O ₄ . Terminación 2Zn				
	Energía (meV)	Banda prohibida (eV)	μ^{total} (μ_B)	
Normal	0	1,5/1,5	0,0	espines en la configuración de la figura 3.8
1 inversión en superficie	-10	1,5/1,5	0,0	
2 inversiones en superficie, 1 en cada cara	-30	2,0/1,6	0,0	
4 inversiones en superficie (superficie invertida)	+750	2,0/1,5	0,0	
inversión en el interior del slab	+230	1,4/1,2	0,00	
1 inversión en superficie	-40	1,5/1,6	8,00	Inversión del espín en Fe en sitio A

Tabla 3.4. Energías obtenidas considerando diferentes casos de inversión en el slab que modela la terminación 2Zn de la superficie (001) de ZnFe₂O₄. Reportamos también el ancho de la banda prohibida y el momento magnético total por slab.

Cuando se estudia la carga de la superficie 2Zn, en el caso del sistema normal, la carga en las esferas de los Zn, tanto en volumen como superficie, es siempre del orden de 27,90e, lo que confirma un estado de oxidación 2+ para los iones Zn. En el caso de los Fe, todos presentan cargas en el orden de 23,73e, es decir Fe³⁺, salvo 4 Fe que son primeros vecinos a los Zn que se encuentran en la superficie del slab. Estos Fe presentan cargas de 23,92e, claramente Fe²⁺. En el caso de la superficie con inversión parcial, los iones Zn siguen conservando su estado de oxidación 2+. En el caso de los Fe, el Fe en el sitio A y en superficie presenta un estado 2+. Los restantes Fe se comportan como en el caso de la superficie normal.

3.8. Referencias.

[Bader 1994] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York. (1994).

[Chen 2008] Y. F. Chen, D. Spoddig, M. Ziese. Epitaxial thin film ZnFe₂O₄: a semi-transparent magnetic semiconductor with high Curie temperature, *J.Phys. D: Appl. Phys.* (2008) 41, 205004.

DOI: 10.1088/0022-3727/41/20/205004

[De Waele 2016] S. De Waele, K. Lejaeghere, M. Sluydts, S. Cottenier. Error estimates for density functional theory predictions of surface energy and work function, *Phys. Rev. B* (2016) 94, 235418.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.235418>

[Fierro 2006] J. L. G. Fierro, *Metal Oxides—Chemistry and Applications* Taylor and Francis, Boca Raton, FL, (2006).

DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420028126>

[Greedan 2001] J. E. Greedan, Geometrically frustrated magnetic materials, *J. Mater. Chem.* (2001) 11, 37.

DOI: 10.1002/9780470686072.ch2

[Greenwood 1970] N.N. Greenwood, C. del Pino. Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría. Alhambra (1970).

[Gregg 2007] J. F. Gregg, Spintronics: A growing science. *Nature Materials* (2007) 6, 798.

DOI: 10.1038/nmat2049

[Guo 2019] Haoyue Guo, Amy C. Marschilok, Kenneth J. Takeuchi, Esther S. Takeuchi, and Ping Liu. Rationalization of Diversity in Spinel MgFe_2O_4 Surfaces. *Advanced Materials Interfaces.* (2019) 6, 1901218.

DOI: 10.1002/admi.201901218

[Guo 2020] Haoyue Guo, Jessica L. Durham, Alexander B. Brady, Amy C. Marschilok, Esther S. Takeuchi, Kenneth J. Takeuchi and Ping Liu. Essential Role of Spinel MgFe_2O_4 Surfaces during Discharge. *Journal of The Electrochemical Society.* (2020) 167, 090506.

DOI 10.1149/1945-7111/ab7f89.

[Hakim 2011] M. A. Hakim, M. Manjurul Haque, M. Huq, P. Nordblad. Spin-glass-like ordering in the spinel ZnFe_2O_4 ferrite, *Physica B* (2011) 406, 48-51.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.10.010>

[Jesus 2014] C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque. Weak ferromagnetic component on the bulk ZnFe_2O_4 compound. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* (2014) 350, 47-49.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.025>

[Judith 2013] A.; Judith Vijaya, J.; Sundararajan, M.; Meganathan, C.; John Kennedy, L.; Bououdina, M. Optical and magnetic properties of Mg-doped ZnFe_2O_4 nanoparticles prepared by rapid microwave combustion method. *Superlattices and Microstructures* (2013) 64, 118–131.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.09.021>

[Kamazawa 1999] K. Kamazawa, Y. Tsunoda, K. Odaka, K. Kohn. Spin liquid state in ZnFe_2O_4 , *J. Phys. Chem. Solids.* (1999) 60, 1261.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00099-2)

[Lee 2010] S. H. Lee, H. Takagi, D. Louca, M. Matsuda, S. Ji, H. Ueda, Y. Ueda, T. Katsufuji, J. Chung, S. Park, S. Cheong, C. and Broholm. Frustrated Magnetism and Cooperative Phase Transitions in Spinels, *J. Phys. Soc. Japan* (2010) 79, 011004.

DOI: 10.1143/JPSJ.79.011004

[Liu 1996] J. Liu, G. Lu, H. He, Hua Tan, Tao Xu, K. Xu. Studies on photocatalytic activity of zinc ferrite catalysts synthesized by shock waves. *Materials Research Bulletin*. (1996) 31, 1049.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(96\)00105-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(96)00105-5)

[Lu 1992] G. X. Lu, S. B. Li, Hydrogen production by H₂S photodecomposition on ZnFe₂O₄ catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. (1992) 17, 767.

DOI: [10.1016/0360-3199\(92\)90019-S](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90019-S)

[Melo 2018] J.J. Melo Quintero. Propiedades Estructurales, Electrónicas y Magnéticas de la Ferrita de Zn. Estructura Local y Orden Magnético. (2018).

[Melo 2019] J.J. Melo Quintero, K.L. Salcedo Rodríguez, C.E. Rodríguez Torres, L.A. Errico. Ab initio study of the role of defects on the magnetic response and the structural, electronic and hyperfine properties of ZnFe₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds*. (2019) 775, 1117-1128.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.082>

[Nakashima 2007] Seisuke Nakashima, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka, Kazuyuki Hirao, Tomoyuki Yamamoto and Isao Tanaka. First-principles XANES simulations of spinel zinc ferrite with a disordered cation distribution. *Phys. Rev. B* (2007) 75, 174443.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174443>

[Nakashima 2007] Seisuke Nakashima, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka, Kazuyuki Hirao, Tomoyuki Yamamoto, and Isao Tanaka. First-principles XANES simulations of spinel zinc ferrite with a disordered cation distribution. *Phys. Rev. B* (2007) 75, 174443.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174443>.

[Niyafar 2014] M. Niyafar. Effect of preparation on structure and magnetic properties of ZnFe₂O₄, *J. Magn.* (2014) 19, 101-105.

DOI: [10.4283/JMAG.2014.19.2.101](https://doi.org/10.4283/JMAG.2014.19.2.101)

[Ohno 1998] H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic, *Science* (1998) 281, 951.

DOI: [10.1126/science.281.5379.951](https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951)

[Ohno 2016] H. Ohno, M. D. Stiles, and B. Dieny. Spintronics. *Proceedings of the IEEE* (2016) 104, 1782.

DOI: [10.1109/jproc.2016.2601163](https://doi.org/10.1109/jproc.2016.2601163)

[Ramallo 2007] J. M. Ramallo López, S. G. Marchetti, J. F. Bengoa, R. J. Prado, F. G. Requejo, S. J. Stewart and S. J. A. Figueroa. Cationic exchange in nanosized ZnFe₂O₄ spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure. *Phys Rev B*. (2007) 75, 073408.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.073408>

[Ramirez 1994] A. P. Ramirez, Strongly geometrically frustrated magnets, *Annu. Rev. Mater. Sci.* (1994) 24, 453.

DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.24.080194.002321>

[Rodríguez 2011] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. Heluani. Evidence of defect-induced ferromagnetism in ZnFe_2O_4 thin films *Phys. Rev.* (2011) 84, 064404.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.064404>

[Salcedo Rodriguez 2020] K.L. Salcedo Rodríguez, J.J. Melo Quintero, H.H. Medina Chanduví, A.V. Gil Rebaza, R. Faccio, W.A. Adeagbo, W. Hergert, C.E. Rodríguez Torres, L.A. Errico. Ab-initio approach to the stability and the structural, electronic and magnetic properties of the (001) ZnFe_2O_4 surface terminations. *Applied Surface Science.* (2020) 499, 143859.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143859>

[Shetty 2017] K. Shetty, L. Renuka, H. P. Nagaswarupa, H. Nagabhushana, K. S. Anantharaju, D. Rangappa, S. C. Prashantha, K. Ashwinie, A comparative study on CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : Morphology, Impedance and Photocatalytic studies, *Materials Today: Proceedings* (2017) 4, 11806.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.098>

[Sickafus 2004] Kurt E. Sickafus, John M. Wills, Norman W. Grimes. Structure of Spinel. *Journal of the American Ceramic Society.* (2004).

DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>

[Smit 1959] J. Smit, P. Wijn. Ferrites. Philips technical library. (1959) 278.

[Stewart 2007] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. García and F. G. Requejo. Magnetic ZnFe_2O_4 nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter.* (2007) 389, 155-158.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.07.045>

[Stewart 2007] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. García, and F. G. Requejo, Magnetic ZnFe_2O_4 nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy, *Physica B: Condensed Matter* (2007) 389, 155

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.07.045>

[Tamura 2005] Y. Tamura, H. Kaneko. Oxygen-releasing step of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{ZnO} + \text{Fe}_3\text{O}_4)$ -system in air using concentrated solar energy for solar hydrogen production, *Sol. Energy* (2005) 78, 616.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.10.012>

[Usa 2004] T. Usa, K. Kamazawa, H. Sekiya, S. Nakamura, Y. Tsunoda, K. Kohn, M. Tanaka, Magnetic properties of ZnFe_2O_4 as a 3-D geometrical spin frustration system, *J. Phys. Soc. Jpn.* (2004) 73, 2834-2840.

DOI: [10.1143/JPSJ.73.2834](https://doi.org/10.1143/JPSJ.73.2834)

[Yamada 2002] Y. Yamada, K. Kamazawa, Y. Tsunoda, Interspin interactions in ZnFe_2O_4 : theoretical analysis of neutron scattering study, Phys. Rev. B (2002) 66, 064401.
DOI: 10.1103/PhysRevB.75.174443

CAPÍTULO 4

Sistema MgFe_2O_4 . Volumen y superficie.

Ya hemos mencionado en capítulos anteriores que las ferritas han recibido mucha atención tanto desde el punto de básico como aplicado por sus diversas propiedades. Además, su alta abundancia en la Tierra y la facilidad para obtenerlas refuerza este interés. En este siglo XXI, las ferritas, tanto en forma volumétrica, películas delgadas o nanomateriales ganaron mucha popularidad en diversas aplicaciones debido a su baja densidad, alta superficie específica y sus distintas propiedades ópticas, catalíticas y magnéticas. El estudio de ferritas tiene una aplicación importante en tecnologías modernas, entre las que podemos citar el contraste de imágenes obtenidas por resonancia magnética, el almacenamiento de datos de alta densidad, portadores de fármacos a sitios específicos, fotocatalisis y tratamiento de aguas, entre otros [Naaz 2020]. En particular, la ferrita de magnesio (MgFe_2O_4) presenta excelentes propiedades para la eliminación de contaminantes del agua [Uddin 2022]. Además, la ferrita de Mg es considerada como uno de los materiales cerámicos más resistentes a los daños por radiación, lo cual la convierte en un potencial candidato para aplicaciones en tecnología de reactores de fusión y la industria de los residuos nucleares [Chichi 2022]. Finalmente, Las ferritas de Mg y de Zn han sido evaluados para su posible uso como materiales para ánodos de baterías de ion-litio (LIB), aunque aún debe mejorarse el rendimiento y la capacidad de conservar sus capacidades aún luego de un alto número de ciclos de carga/descarga. En este sentido, se han estudiado en forma teórica diferentes superficies de MgFe_2O_4 . Estos estudios muestran que las terminaciones que presentan una alta densidad de iones Mg^{2+} expuestos a la superficie reduce significativamente la energía superficial [Guo 2020].

También hemos discutido en la introducción de esta Tesis y en el capítulo anterior que la distribución de cationes en las subredes de sitios A y B de la estructura espinela (es decir, el grado de inversión) de las ferritas afecta fuertemente la interacción entre iones Fe (asumimos que el catión M es no magnético) y por ende las propiedades magnéticas del sistema. Dado que el grado de inversión es susceptible al método de preparación de la muestra y la presencia de defectos, diferentes respuestas magnéticas pueden obtenerse en un mismo sistema en función de estas variables. La superficie también juega un rol muy importante, ya que los cambios en la coordinación de los cationes también afectan el grado de inversión superficial y la respuesta magnética del sistema. En este aspecto, medidas SQUID (superconducting quantum interference device), XPS y EXAFS muestran que las propiedades magnéticas de nanopartículas de MFe_2O_4 (m: Mn, Fe, Co, Ni, Zn) están estrechamente asociadas con el tamaño y la distribución de los cationes M^{2+} en los sitios catiónicos de la estructura [Harada 2020]. Como ejemplo adicional, podemos citar el trabajo de J.C.R. Araújo *et al.*, donde a partir de medidas de DRX y microscopía electrónica pueden correlacionar directamente los parámetros estructurales con la distribución de cationes en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B] de la ferrita de magnesio. En particular, se encontró que la población de iones Mg^{2+} en el sitio B se incrementa a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico. Desde el punto de vista de la caracterización magnética, observaron un aumento en la magnetización de saturación, la coercitividad y la remanencia a medida que se eleva la temperatura del tratamiento térmico. Finalmente,

también detectaron una disminución en la resistividad eléctrica con la temperatura de tratamiento, hecho principalmente debido al aumento del tamaño de grano y la distribución de cationes de Mg y Fe en los sitios catiónicos [Araújo 2021].

En particular, para la ferrita de Zn nuestros cálculos DFT muestran que el grado de inversión aumenta en la superficie, dando lugar a un sistema con un momento magnético neto por slab, en excelente acuerdo con los resultados experimentales [Rodríguez 2011, Stewart 2007]. Por lo tanto, el control preciso de la estructura superficial de las ferritas y, por ende, de sus propiedades magnéticas, es fundamental para mejorar diversas aplicaciones tecnológicas.

En el capítulo anterior estudiamos la superficie de la ferrita de Zn y comparamos los resultados con los obtenidos para el caso del volumen. $ZnFe_2O_4$ presenta la estructura normal. Por lo tanto, resulta de interés estudiar que ocurre con el grado de inversión superficial en el caso de una ferrita invertida como la de Mg. Iniciaremos nuestro estudio por el caso del material en volumen, comparando las diferentes propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas e hiperfinas en sitios Fe con los resultados experimentales. Este estudio, avalado por los experimentos, nos dará una base sólida para extender los cálculos a la superficie para poder discutir los efectos asociados a la presencia de la misma.

4.1. Estado fundamental, estructural y magnético de $MgFe_2O_4$ en volumen

La ferrita de magnesio es un semiconductor tipo-n, con un band gap en el orden de 1,82 a 2,56 eV [Klemme 2005]. $MgFe_2O_4$ puede considerarse como un ferrimagneto con una temperatura de Curie de 713 K [Franco 2011], aunque este valor depende de las características de la muestra y su historia térmica. A modo de ejemplo, la temperatura de Curie de nanopartículas de $MgFe_2O_4$ de 6-15 nm de tamaño es de 800 K [Shabrawya 2017]. El parámetro de red varía en el rango 8,26-8,55 Å (ver apéndice).

La ferrita de Mg se reporta en la literatura como invertida, es decir podemos describirla con la fórmula $(Fe^{3+})_A[Mg^{2+}Fe^{3+}]_B O_4$ ($\delta=1$). Sin embargo, los trabajos experimentales suelen reportar valores de δ menores a uno, en el rango 0,90-0,96 [ver Apéndice y Kim 2011]. El grado de inversión depende del método de preparación y la temperatura de los tratamientos térmicos [Dasa 2018]. Muestras en forma de nanopartículas presentan grados de inversión aún menores, en el orden de $\delta=0,7$ [Šepelák 2006]. Mencionamos en este punto que los métodos usuales para crecer $MgFe_2O_4$ en forma de polvos o nanopartículas más empleados son reacción en fase sólida [Šepelák 2006, Zimnol 1997], hidrotermal [Kurian 2018], polimerización [Candeia 2006], sol-gel [Araujo 2021], co-precipitación y molienda de alta energía [Zimnol 1997].

Nuestro objetivo es entonces determinar el estado estructural y magnético de $MgFe_2O_4$ volumétrica. Tres variables definen la estructura de las ferritas y deben ser consideradas en los cálculos: el grado de inversión, la configuración de espín y, en el caso de las estructuras invertida o parcialmente invertida, la distribución de los átomos de Fe y Mg en los sitios catiónicos de la estructura. Nuevamente, rompimos la simetría F.C.C. de la estructura espinela y trabajamos con una celda cúbica que contiene 56 átomos no equivalentes como unidad de repetición. Este enfoque es computacionalmente costoso, pero nos permite considerar diferentes grados de inversión ($\delta=0,125$; 0,250; 0,500; 0,750; 0,875, además de los casos $\delta=0$ y $\delta=1$), considerando, para los casos $\delta > 0,125$ diferentes distribuciones de átomos de Fe y Mg. Para el caso de $\delta=0$ sólo existe una única distribución de cationes (Mg en sitios A, Fe en

sitios B). En el caso de $\delta=0,125$ (1 Fe y 7 Mg en sitios A, 15 Fe y Mg en sitios B) la distribución de menor energía corresponde al caso en que la inversión catiónica se produce entre un Fe y un Mg que son primeros vecinos.

Esta celda de 56 átomos permite además explorar diferentes configuraciones magnéticas con baja simetría para determinar el estado fundamental estructural y magnético de MgFe_2O_4 . En este caso, exploramos para cada grado de inversión y distribución diferentes configuraciones magnéticas: la ferromagnética, diferentes configuraciones antiferromagnéticas y pusimos énfasis en una configuración con espín neto, que se reporta como la estable en la literatura [Smit 1959]: aquella en que los espines de los átomos magnéticos en sitios A son paralelos entre sí y antiparalelos a los de los sitios B. Notemos que esta configuración magnética no existe en el caso $\delta=0$ (no hay átomos de Fe en sitios A, están todos ocupando sitios B) y para $\delta=1$ el sistema tiene un momento magnético nulo (8 átomos de Fe en sitios A con espines paralelos entre sí y 8 átomos de Fe en sitios B, con espines antiparalelos a los del sitio A, lo que da un momento magnético cero, como veremos de nuestros cálculos DFT).

Es importante que aclaremos que, dado un grado de inversión, no se estudiaron todas las posibles distribuciones de Mg y Fe en los sitios A y B ni todas las posibles configuraciones de espín. Esto implicaría calcular un número extremadamente alto de configuraciones, imposible de abarcar desde el punto de vista del cálculo. Por lo tanto, hemos hecho cálculos para algunas configuraciones de espín y distribuciones para cada grado de inversión, a fin de extraer conclusiones, comportamientos generales y como varían ciertas propiedades (parámetros de red, interacciones hiperfinas, banda prohibida) con la configuración magnética y la distribución de cationes en los sitios estructurales. Obtenida la estructura de menor energía estudiaremos si las propiedades predichas para dicha estructura son consistentes con los resultados experimentales para tomarla como válida.

Con base en los cálculos realizados considerando diferentes grados de inversión, distribuciones de cationes Fe y Mg en los sitios A y B de MgFe_2O_4 y configuraciones magnéticas, confirmamos que el catión Mg exhibe una fuerte preferencia por los sitios octaédricos B, de acuerdo con resultados reportados en la literatura [Smit 1959, Šepelák 1998, Šepelák 1999, Guo 2020]. Mediante un análisis con el método de Bader [Bader 1994] determinamos las cargas en las esferas atómicas del Fe, Mg y O para todas las estructuras. Independientemente del grado de inversión, de la configuración magnética y de la distribución de cationes Fe y Mg en los sitios A y B, las cargas electrónicas en las esferas atómicas de los átomos de Fe son $23,52e$ cuando se localizan en los sitios A y $23,49e$ cuando se localizan en los sitios B. La carga en las esferas del Mg es $10,29e$, independiente del sitio que ocupe. Para determinar la valencia de estos iones se realizaron cálculos para obtener las cargas en las esferas atómicas de Fe en $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}$ y $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$ y $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$. Los datos estructurales utilizados en estos cálculos se reportan en las refs. [The Materials Project 2020] (FeO), [Sato 1979] (Fe_2O_3) y [Madelung 1999] (MgO). Las cargas en los sitios Fe de $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}$ y $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$ son $23,66e$ y $23,49e$, respectivamente. Suponiendo valencia nominal y comparando las cargas en cada sistema, es claro que el Fe en MgFe_2O_3 presenta un estado $3+$, independientemente del sitio cristalográfico que ocupe. En el caso del Mg, la carga en el sitio Mg de MgO es $10,29e$, por lo cual el Mg en MgFe_2O_4 tiene un estado de oxidación $2+$ independientemente del sitio catiónico que ocupe.

De la energía total de las diferentes estructuras consideradas podemos determinar el estado de menor energía del MgFe_2O_4 , tanto desde el punto de vista de grado de inversión, configuración magnética y distribución de Fe y Mg en los sitios catiónicos. En la figura 4.1. resumimos buena parte de los resultados obtenidos. En esta figura presentamos un estudio de la energía en función del grado de inversión. Para cada grado de inversión mostramos tres configuraciones magnéticas:

- i. La configuración ferromagnética para la distribución de menor energía de las calculadas para cada grado de inversión.
- ii. La configuración antiferromagnética de menor energía obtenida para la distribución de equilibrio para cada grado de inversión.
- iii. La configuración con momento magnético neto que cumple con la condición de que los espines en el sitio A presentan orientación opuesta a los espines en el sitio B. Nuevamente, los resultados presentados corresponden a la distribución de menor energía para cada grado de inversión.

Del análisis de la figura 4.1. podemos concluir que la estructura de menor energía de MgFe_2O_4 corresponde a una estructura antiferromagnética, invertida, $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$, con los átomos de Fe^{3+} y Mg^{2+} en las posiciones que reportamos en la tabla 4.1 y la figura 4.2, un parámetro de red $a=8,37 \text{ \AA}$ (resultado que corresponde a cálculos GGA+U. $a=8,30 \text{ \AA}$ en el caso de cálculos GGA) y $u=0,260(5)$. Estos resultados están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales (ver 1). En cuanto al momento magnético nuestros cálculos GGA predicen que los átomos apéndice de Mg y O no se polarizan y que $\mu(\text{Fe})=\pm 3,6 \mu_B$, siendo el momento magnético total por celda nulo para la configuración de menor energía predicha por DFT ($\mu^{total} = 0 \mu_B$). En el caso de los cálculos GGA+U, $\mu(\text{Fe})=\pm 4,1 \mu_B$ y $\mu^{total} = 0 \mu_B$. Los valores predichos por GGA+U para $\mu(\text{Fe})$ están en muy buen acuerdo con los reportados experimentalmente [Godlyn Abraham 2018]. Nuestras predicciones para el momento magnético total por supercelda están de acuerdo con la sistemática que se observa experimentalmente: al aumentar el grado de inversión de 0,7 a 0,9 el momento magnético por fórmula unidad (f.u.) decrece de $2,4 \mu_B/\text{f.u.}$ a $1,0 \mu_B /\text{f.u.}$ [Franco 2011] y si extrapolamos a $\delta=1,0$ el momento magnético total tiende a ser nulo, en perfecto acuerdo con nuestros valores teóricos y los reportados [Aslibeiki 2017, Godbole 2015, Meng 2004]. De nuestro estudio en función del grado de inversión se desprende que para $\delta=0,875$ la configuración de menor energía corresponde al caso ferrimagnético en el cual 7 Fe en sitios A tienen un momento magnético de $+4,05 \mu_B$ y 9 Fe en sitios B con un momento magnético de $-4,10 \mu_B$ con $\mu^{total} = 10,0 \mu_B /\text{celda}$. Al incrementarse el grado de inversión a 1, la solución de menor energía corresponde a un sistema antiferromagnético con ocho átomos de Fe en sitios A con $\mu(\text{Fe})=+4,10 \mu_B$, ocho en sitios B con $\mu(\text{Fe})=-4,1 \mu_B$ y $\mu^{total} = 0 \mu_B$.

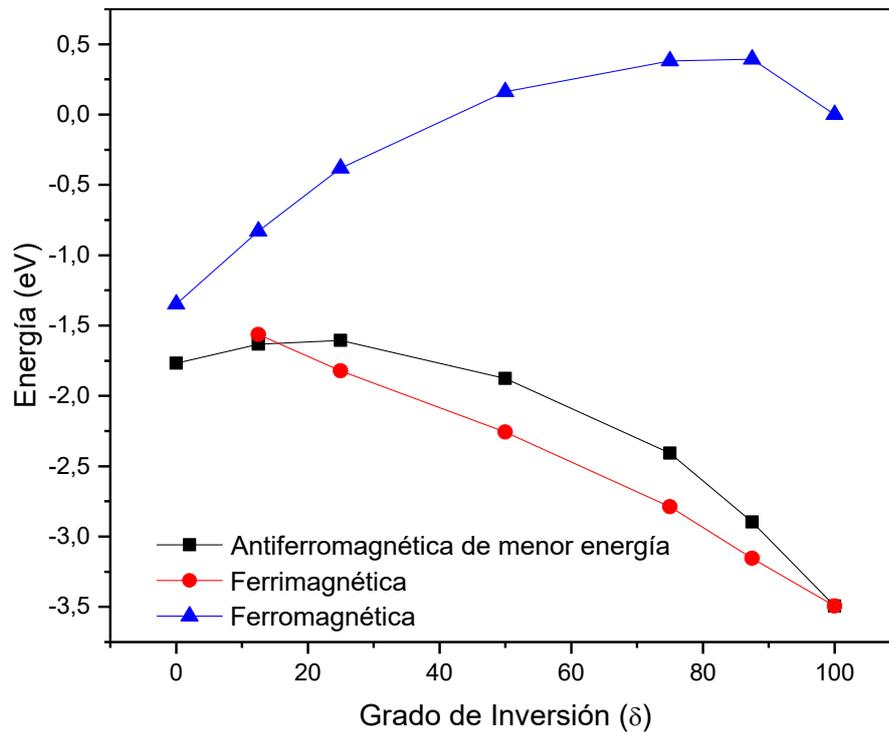


Figura 4.1. Diferencia de energía en función del grado de inversión para las configuraciones ferromagnética, antiferromagnética de menor energía y con momento magnético neto en la cual los espines de los átomos de Fe en sitios A son opuestos a los de los Fe en sitios B. Para cada grado de inversión los resultados corresponden a la distribución de Fe y Mg en los sitios A y B de menor energía.

Sitio	Localización del Fe	$\mu(\text{Fe})$
A	0,125; 0,250; 0,125	$+4.1 \mu_B$ (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	0,500; 0,500; 0,500	$-4.1 \mu_B$ (GGA+U)
	0,000; 0,000; 0,500	
	0,000; 0,250; 0,750	
	0,500; 0,750; 0,750	
	0,250; 0,500; 0,250	
	0,750; 0,000; 0,250	
	0,250; 0,750; 0,000	
	0,750; 0,250; 0,000	

Tabla 4.1. Localización y momento magnético de los átomos de Fe en los sitios catiónicos A y B para la estructura de menor energía de MgFe_2O_4 .

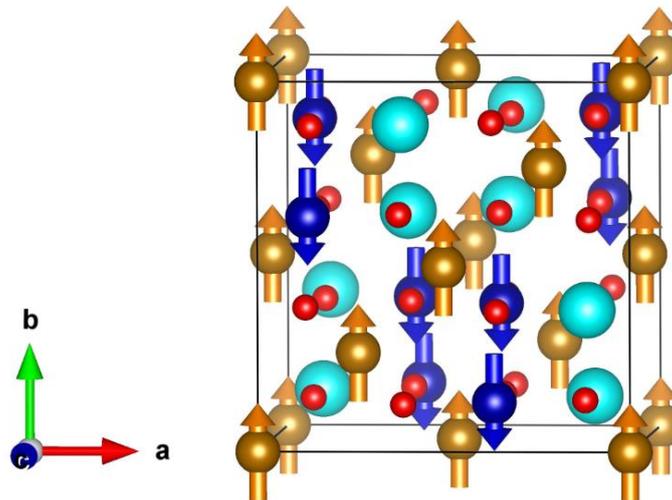


Figura 4.2. Estructura cristalina y magnética del estado fundamental de $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$. Las esferas doradas y azules representan los átomos de Fe en los sitios A y B respectivamente. Esferas rojas y celestes corresponden a los átomos de Mg (en sitios B) y O. Las flechas indican la orientación relativa del espín de los átomos de Fe.

Nuestros cálculos, en conjunto con los resultados experimentales, nos permiten refutar un modelo recientemente publicado para la estructura de equilibrio de MgFe_2O_4 . En 2022, M. Hassan *et al.* [Hassan 2022] presentaron resultados para la ferrita de Mg obtenidos con el mismo método que el aquí aplicado, FP-LAPW+LO, empleando PBE-GGA y acoplamiento espín-órbita para estudiar MgFe_2O_4 y MgV_2O_4 . La aproximación TB-mBJ fue empleada para la discusión de la estructura electrónica y la determinación de la banda prohibida. Según los autores, la ferrita MgFe_2O_4 es un semiconductor ferromagnético con un gap de 2,0 eV y un parámetro de red $a=6,05 \text{ \AA}$. Estos resultados están en desacuerdo con toda la bibliografía. Ninguna ferrita tiene un parámetro de red de ese orden ni presenta un comportamiento ferromagnético. De hecho, al analizar las densidades de estados que los autores presentan es claro que el sistema no es ferromagnético, pese a lo que muestran sus curvas de energía en función de a . Finalmente, los momentos magnéticos reportados por M. Hassan *et al.* en los sitios Fe, Mg y O son $4,0 \mu_B$, $0,02 \mu_B$, y $0,38 \mu_B$, respectivamente ($0,38 \mu_B$ en la región intersticial). Curiosamente, los autores reportan que el momento total es de $4,0 \mu_B$, los que no coincide con los momentos magnéticos atómicos y la estequiometría del compuesto.

Más allá del buen acuerdo experimento-teoría para el caso de las propiedades estructurales y el momento magnético, es importante establecer como dependen estas propiedades del grado de inversión, la configuración magnética y la distribución de cationes en los sitios estructurales. Para comenzar esta discusión, veamos el efecto de la inversión sobre el parámetro de red. Para el caso de la estructura invertida, los cálculos GGA+ U predicen $a=8,37 \text{ \AA}$. Yendo al otro extremo, la estructura normal, el parámetro de red predicho es $a=8,48 \text{ \AA}$. Esto representa un cambio relativo (incremento) menor al 1,3% en a cuando vamos de $\delta=0$ a $\delta=1$, lo que muestra que el efecto de inversión sobre la estructura es prácticamente despreciable.

Para estudiar como dependen los resultados de la configuración magnética, tomemos $\delta=1$ y la distribución de cationes de mínima energía para este grado de inversión. En esta situación, estudiamos la energía de la fase ferromagnética y de siete diferentes configuraciones antiferromagnéticas en función del parámetro de red. Como

podemos ver en la figura 4.3, el parámetro de red es prácticamente independiente de la configuración magnética. La configuración magnética de menor energía (curva roja en la figura 4.3) es la reportada en la tabla 4.1 y la figura 4.2. Obtenemos la misma conclusión si consideramos otras distribuciones para el caso de $\delta=1$ u otros grados de inversión.

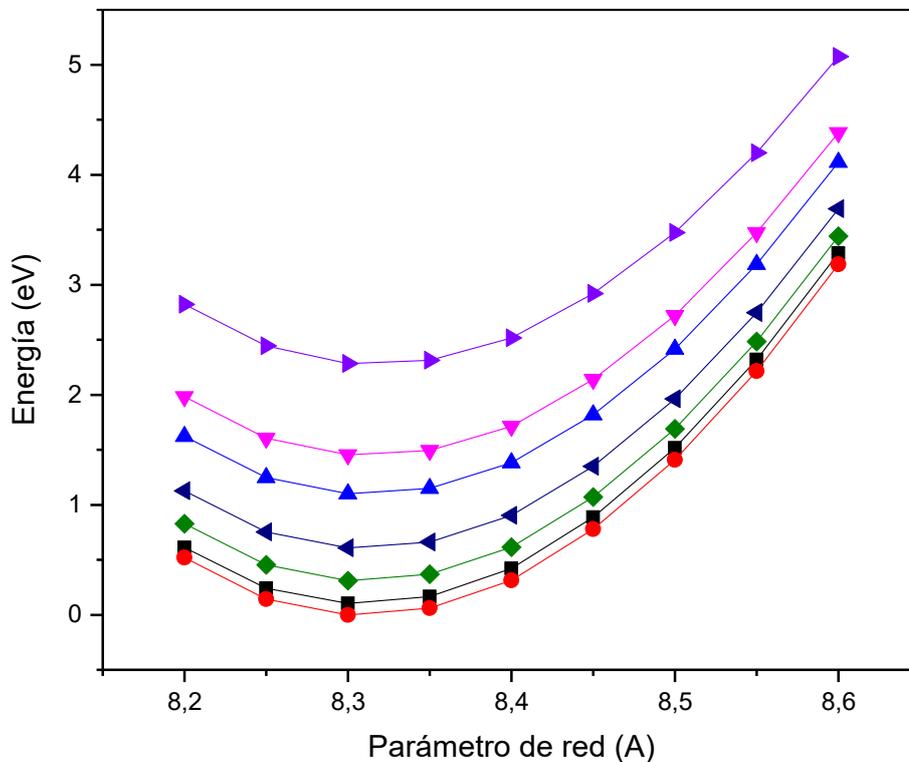


Figura 4.3. Energía en función del parámetro de red a para diferentes configuraciones magnéticas de MgFe_2O_4 para la distribución catiónica de equilibrio y $\delta=1$, $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$. Los resultados corresponden a cálculos GGA.

Finalmente, presentamos en la figura 4.4 la energía obtenida para diferentes distribuciones de átomos de Fe y de Mg en los sitios catiónicos de la estructura espinela de MgFe_2O_4 para los grados de inversión estudiados. La curva de triángulos negros corresponde a la configuración antiferromagnética de menor energía para cada grado de inversión (figura 4.1). Como podemos ver, de las múltiples configuraciones estudiadas, el caso reportado en la tabla 4.1 y la figura 4.2. corresponde a la menor energía del sistema MgFe_2O_4 .

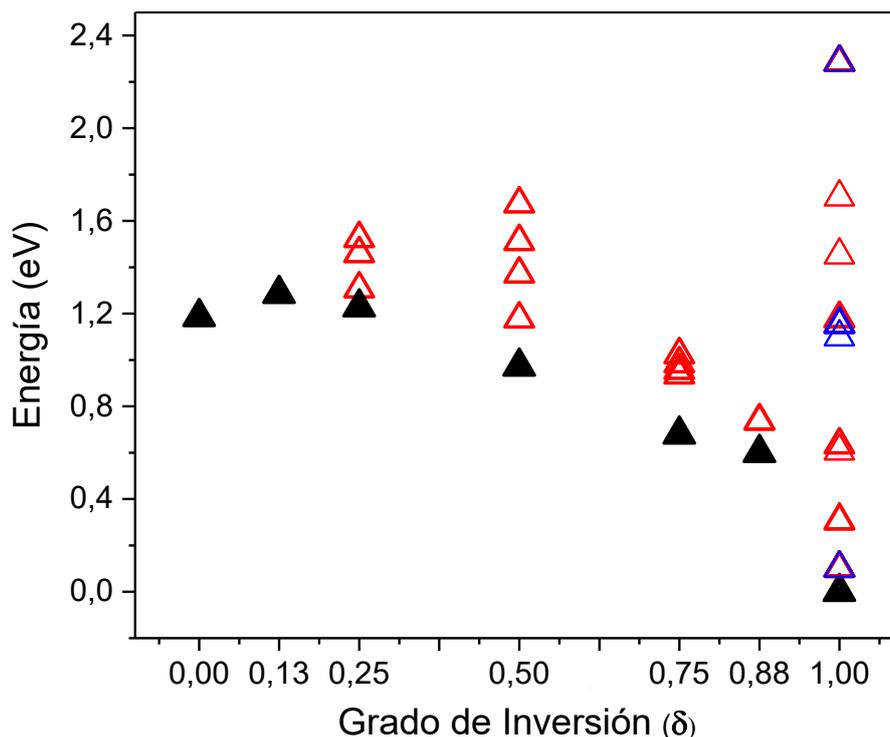


Figura 4.4. Energía obtenida para diferentes distribuciones de átomos Fe y Mg en los sitios A y B de la estructura espinela de MgFe_2O_4 para los diferentes grados de inversión estudiados. Los triángulos negros corresponden a la distribución de menor energía y la configuración de espín antiferromagnética de menor energía (ver figura 4.1). Algunas distribuciones se han representado con triángulos rojos y otras con azules para una mejor visualización.

4.2. Grado de inversión.

Nuestros cálculos DFT predicen que MgFe_2O_4 presenta la estructura invertida, es decir, $\delta=1$. Sin embargo, en los experimentos, y dependiendo del método de crecimiento de las muestras y condiciones de preparación, el grado de inversión está en el rango $\delta=0,90-0,96$. Aunque esta diferencia entre teoría y experimento es pequeña, podemos explicarla. En primer lugar, debemos tener en cuenta que nuestros cálculos corresponden a 0K y una muestra ideal. En los experimentos, para crecer las muestras, se deben aplicar diferentes tipos de tratamientos térmicos y molidos mecánicos. Entregar energía al sistema. Además, en muchos casos, el método de preparación puede estar lejos del equilibrio. Todo esto puede generar que no se alcance la situación ideal predicha por DFT. Por este motivo, decidimos explorar la inversión catiónica con mayor profundidad.

Nos centraremos en el caso $\delta=0,875$, es decir, un átomo de Mg y 7 de Fe en los sitios A y 9 átomos de Fe y 7 de Mg en los sitios B, grado de inversión muy próximo (ligeramente menor) al usualmente reportado en los experimentos. Inicialmente realizamos cálculos partiendo de la estructura invertida e intercambiamos uno de los ocho átomos de Mg con uno de sus átomos Fe primer vecino (distancia Fe-Mg de 3,47 Å). En un segundo cálculo intercambiamos un átomo de Fe y un átomo de Mg que están lejos el uno del otro. Nuestros cálculos muestran que la energía más baja para el intercambio corresponde al caso en el que un átomo de Fe se intercambia con uno de sus vecinos más cercanos de Mg. Basados en los resultados obtenidos para la variación

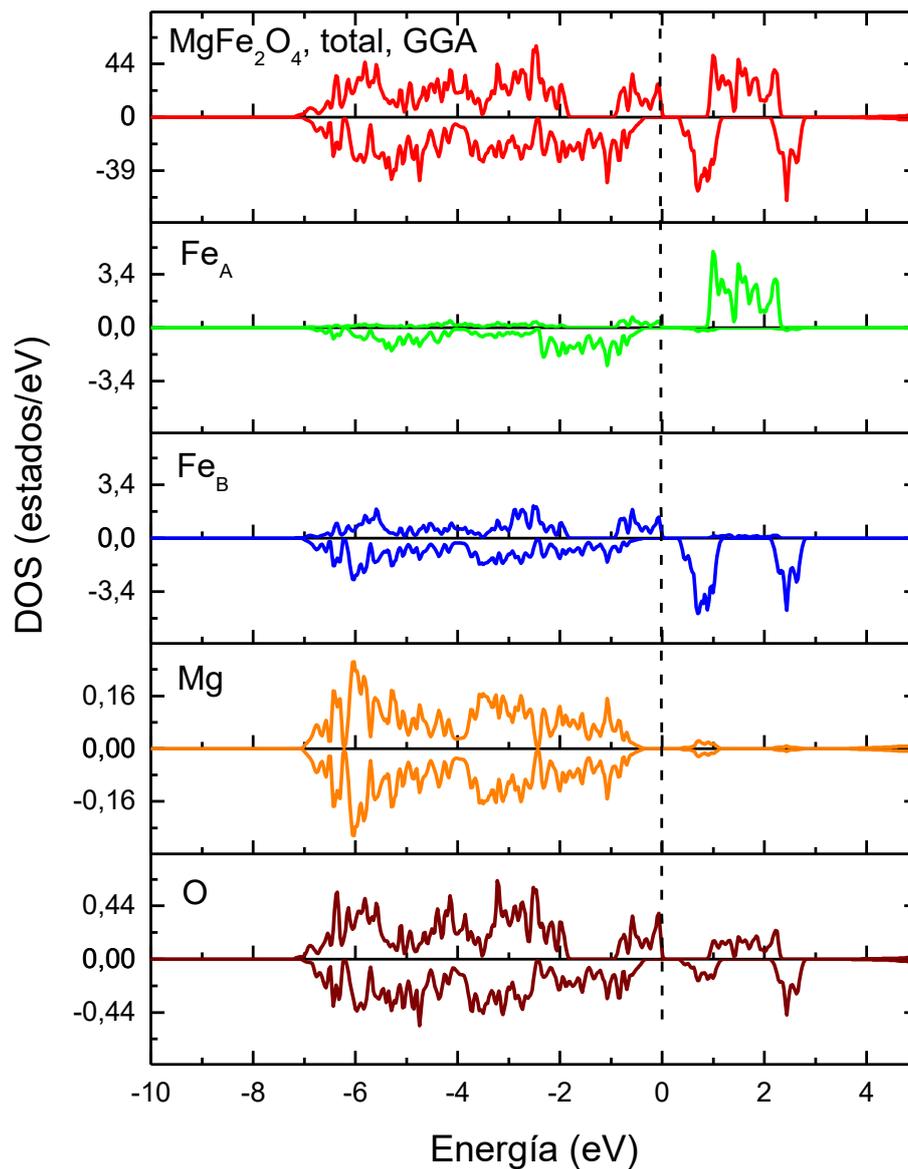
del parámetro de red entre la estructura normal y la invertida (como ya vimos, diferencia menor a 1,3%) decidimos fijar el parámetro de red a de la estructura con $\delta=0,875$ igual al del caso $\delta=1$.

La energía necesaria para intercambiar un átomo de Fe con uno de sus primeros vecinos Mg se puede obtener de la figura 4.1 y resulta ser de 40 meV/f.u (490 K/f.u). Teniendo en cuenta que los procesos de síntesis de estos sistemas se suelen realizar a temperaturas superiores a 500 K y empleando métodos alejados del equilibrio, se espera entonces que se puedan formar fases metaestables con grados de inversión menores a 1. Como ya mencionamos, la fase de equilibrio para $\delta=0,875$ corresponde a un sistema con un momento magnético neto de $10,0 \mu_B$ por celda unidad de 56 átomos. Notemos de la figura 4.1 que la diferencia de energía entre esta configuración de espín y la antiferromagnética de menor energía es de 30 meV/f.u (350 K/f.u). Por lo tanto, es de esperar que muestras aún con el mismo grado de inversión presenten diferentes momentos magnéticos netos o que una muestra sea el promedio estadístico de diferentes configuraciones magnéticas.

4.3. Estructura electrónica.

En la Figura 4.5 presentamos la densidad de estados total (DOS) y la contribución de cada átomo (pDOS) para el estado fundamental estructural y magnético de $MgFe_2O_4$ obtenida en los cálculos GGA. Estos cálculos predicen un carácter semiconductor del sistema con un ancho de banda prohibida (gap) de 0,9 eV, valor que subestima a los reportados experimentalmente, en el rango 1,8-2,6 eV, dependiendo del tipo de muestra y temperatura de caracterización o tratamiento [Liu 2005, Su 2014, Sankaramahalingam 2012, Abraham 2018]. Esta subestimación del gap de óxidos de metales de transición es una falencia bien conocida de la aproximación GGA. La densidad de estados de $MgFe_2O_4$ predicha por GGA+ U (con un U de 5 eV aplicados a los niveles $3d$ del Fe) se muestra en la Figura 4.6. En esta DOS podemos observar la localización de los estados electrónicos $3d$ del Fe ocupados alrededor de -7,0 eV, hecho que no se observa para el caso de las DOS obtenida con GGA, donde los estados electrónicos $3d$ del Fe están deslocalizados entre -7,0 eV y el nivel de Fermi (E_F), ajustado a 0 eV. GGA+ U predice un gap de 2,3 eV, valor similar al encontrado en otras ferritas como $TiFe_2O_4$ (2,3 eV, Ref. Mudarra Navarro 2019), $ZnFe_2O_4$ (2,1 eV, Melo 2018), $AlFe_2O_4$ y $FeAl_2O_4$ (2,6-2,8 eV, Salcedo Rodríguez 2023). Cálculos realizados empleando la aproximación de Becke-Johnson modificada por Tran y Blaha, que en principio no requiere del uso de parámetros externos, predicen un gap de 2,5 eV, confirmando el resultado GGA+ U para $U=5$ eV.

A fin de discutir la estructura electrónica del estado fundamental de $MgFe_2O_4$ examinemos con más detalle la figura 4.6. Como podemos ver en esta figura, los niveles ocupados $3d$ del Fe forman una banda por debajo de la banda de valencia (en el rango de -8 a -6 eV). La banda de valencia de $MgFe_2O_4$ (la cual se extiende de -5,8 a 0 eV) se encuentra dominada por los niveles $2p$ del oxígeno. En este rango de energías se observan también contribuciones de los niveles $3d$ del Fe y $3s$ y $2p$ del Mg. Estas hibridaciones dan cuenta de la naturaleza covalente del $MgFe_2O_4$. Por encima del nivel de Fermi (ubicado en el cero de la escala de energías), la banda de conducción tiene un carácter predominantemente $3d$ -Fe, con una pequeña hibridación con los estados $2p$ del oxígeno y $3s$ y $2p$ del Mg.



4.5. Densidad de estados (DOS) obtenida en los cálculos GGA para la configuración de equilibrio de MgFe₂O₄ 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).

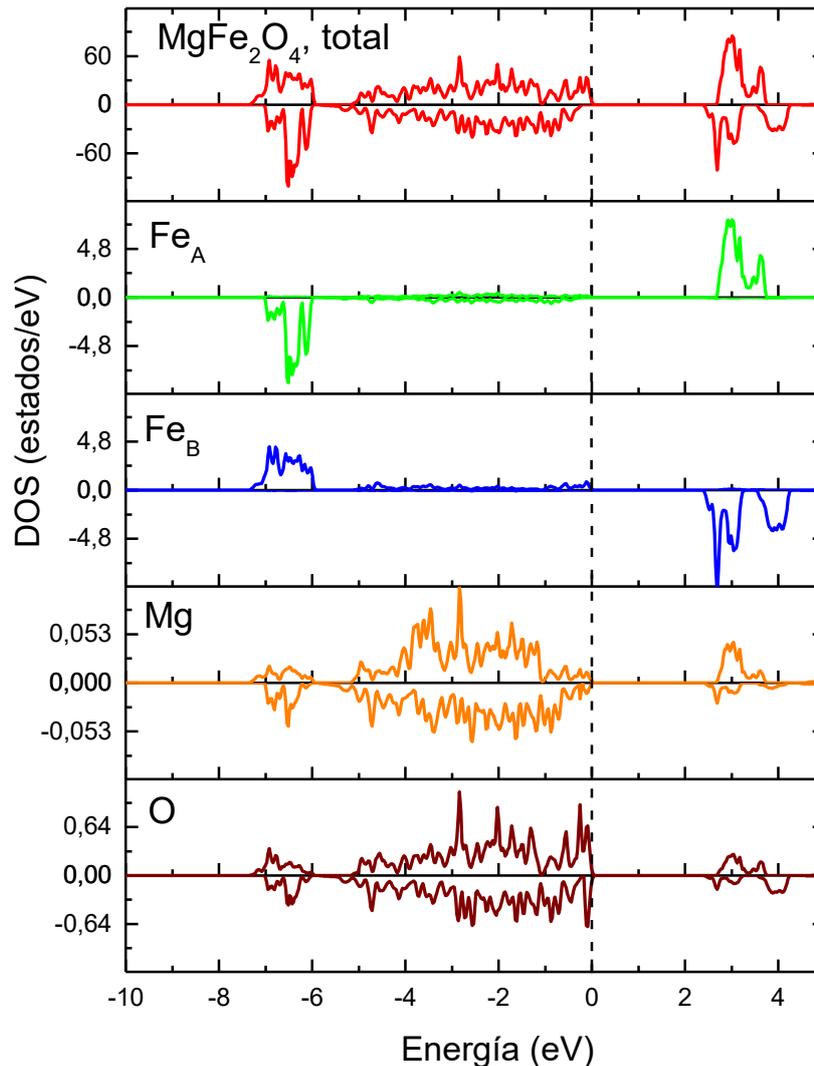


Figura 4.6. Densidad de estados (DOS) obtenida en los cálculos GGA+ U , $U=5$ eV para la configuración de equilibrio de MgFe_2O_4 y contribuciones del Fe en sitios A y B (Fe_A y Fe_B), O y Mg. La energía está referida al nivel de Fermi (E_F).

En la figura 4.7 presentamos la dependencia de la banda prohibida con el grado de inversión, resultados obtenidos en el marco de cálculos GGA+ U con $U=5$ eV y confirmados por TB-mBJ. Como se puede ver en esta figura, la ferrita de Mg presenta un carácter semiconductor independientemente del grado de inversión. El efecto de la inversión es incrementar el ancho de la banda prohibida de 2,4 eV (en la estructura normal) a 2,6 eV (estructura invertida). En general, todas las características de la DOS obtenidas para MgFe_2O_4 con diferentes grados de inversión son muy similares a las previamente discutidas para la estructura invertida y presentada en la figura 4.6, más allá de este incremento en la banda prohibida. Es importante mencionar que el ancho de la banda prohibida y las características de la DOS son, para un dado grado de inversión, prácticamente independientes de la configuración de espín y la distribución de los cationes Fe y Mg en los sitios A y B de la estructura

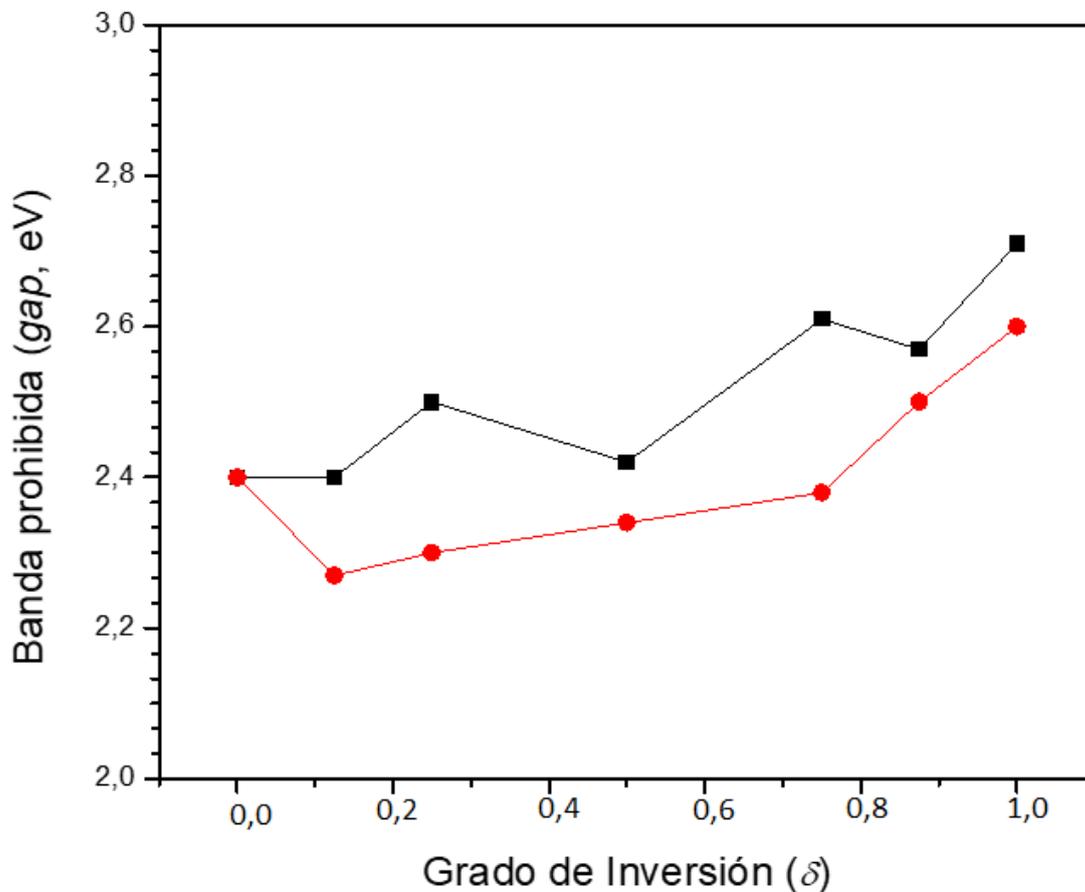


Figura 4.7. Ancho de la banda prohibida de MgFe_2O_4 en función del grado de inversión. Los resultados corresponden a cálculos GGA+ U con $U=5$ eV.

Para concluir nuestro análisis, en la figura 4.8 presentamos la estructura de bandas (separadas en los canales up y dn) de MgFe_2O_4 tanto en la estructura normal como en la invertida. En el caso de la estructura normal se observa que en gap es directo en el punto Γ para ambos canales de espín. En el caso de la estructura invertida de menor energía, el gap es directo en el punto Γ en el caso de canal dn. En el caso del canal up el gap es indirecto entre los puntos Γ y Λ , aunque este gap es sólo 0,03 eV menor que el mínimo gap directo, por lo cual este no juega un rol significativo desde el punto de vista de los experimentos, sobre todo a temperatura ambiente. Este efecto de transición de banda prohibida directa a indirecta al pasar la estructura de normal a invertida ya ha sido observado en otras ferritas (ver, por ejemplo, Meinert 2014)

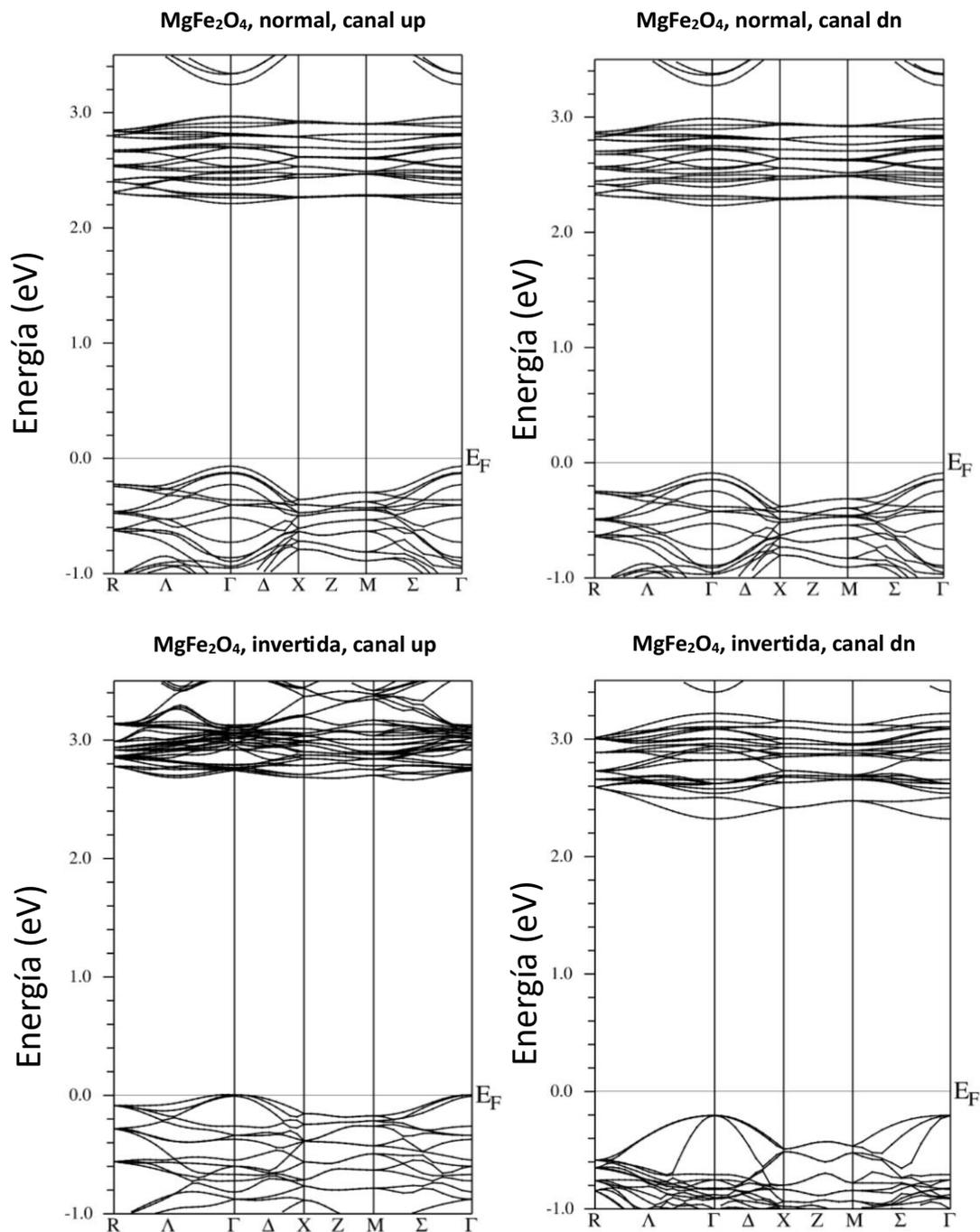


Figura 4.8. Estructura de bandas de MgFe₂O₄ con las estructuras normal e invertida.

4.4. Parámetros hiperfinos en sitios Fe

Todas las comparaciones que hemos hecho hasta el momento de nuestras predicciones DFT con los resultados experimentales avalan la estructura de equilibrio de menor energía predicha. Pero aún podemos realizar más comparaciones. 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 [Schatz 1996, Gütlich 2011]. Lo más interesante de estas técnicas es que permiten la determinación simultánea de propiedades relacionadas con el estado

químico, la simetría de la densidad de carga y el entorno magnético de la sonda Mössbauer. Para el caso de compuestos de Fe, EM es muy útil, ya que uno de los isótopos del Fe, ^{57}Fe , cumple todas las condiciones para ser empleado como sonda, y de hecho es la más empleada en esta técnica. Dada la sensibilidad de los parámetros hiperfinos que se pueden obtener con la EM con el entorno estructural, electrónico y magnético del sitio donde se miden/calculan estas propiedades, una comparación exitosa teoría-experimento da aún más soporte a nuestro modelo para la estructura de MgFe_2O_4 .

Como vimos en el capítulo 2, nos centraremos en tres parámetros hiperfinos: el corrimiento isomérico (IS , información sobre el estado químico de la sonda), el desdoblamiento cuadrupolar (QS , información sobre la simetría de la densidad de carga) y el campo hiperfino (B_{HF} , información sobre la polarización de espín y corrientes en el entorno de la sonda). Existen en la literatura muchos trabajos experimentales donde se reportan las propiedades hiperfinas en sitios ^{57}Fe de MgFe_2O_4 (ver apéndice). Estos estudios se han realizado en diferentes tipos de muestras (volumétricas, nanopartículas, películas delgadas, etc) y obtenidas en diferentes condiciones (diferentes métodos de crecimiento, tanto dentro como fuera del equilibrio, diferentes condiciones de temperatura, presión, etc.). Dada la sensibilidad de la estructura final de la muestra según el método y condiciones de crecimiento, es esperable que haya una importante dispersión en los resultados experimentales reportados. Una recopilación de estos resultados de EM se muestra en el Apéndice. Además, las medidas MS se pueden separar en dos grupos: las realizadas a temperatura ambiente y las realizadas a bajas temperaturas.

En líneas generales, los espectros reportados han sido ajustados mediante dos sextetes o sextetes y dobletes. En algunos casos, se han ajustado interacciones adicionales. Comenzaremos discutiendo el caso de dos de los parámetros hiperfinos, el IS y el B_{HF} . De una recopilación en la literatura [Šepelák 2006, Šepelák 2000, Araújo 2021, Chihi 2022, Omer 2013, Da Dalt 2011, Sankaramahalingam 2012], podemos concluir que, en todos los experimentos se reportan IS en el rango 0,25 – 0,45 mm/s. Estos valores se corresponden a Fe en un estado 3+, independientemente de a que sitio sean asignadas las interacciones observadas. Este resultado está en total acuerdo con nuestros cálculos y el análisis de Bader que predicen Fe^{3+} para el Fe en ambos sitios catiónicos de MgFe_2O_4 . En cuanto al B_{HF} , en la mayoría de los trabajos se reportan dos campos hiperfinos, asociados a los sextetes, con valores promedio en 47-51 T y 52-55 T. Similares valores fueron reportados para otras ferritas, como por ejemplo ZnFe_2O_4 y TiFe_2O_4 . En cuanto al QS , dada la extrema sensibilidad de este parámetro hiperfino con la simetría de la densidad de carga (a la cual a su vez depende fuertemente del entorno cristalino, grado de inversión, distancias de enlace, número y tipo de vecinos, temperatura, etc.), existe en la literatura un rango muy grande de variación, lo que vuelve muy complicado realizar una comparación certera, más aún cuando los experimentos se desarrollaron en general a temperatura ambiente y los cálculos DFT corresponden a 0 K.

Reportamos nuestras predicciones para los parámetros hiperfinos para Fe localizados en sitios A y B de $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ en la Tabla 4.2. Dado que esta estructura es muy ordenada, sólo se observan dos interacciones, una para los átomos de Fe en sitios A y una para los sitios B, con una distribución de valores despreciable. La existencia de un QS (y por ende de un gradiente de campo eléctrico, GCE) para el Fe en

los sitios A merece un comentario. En la estructura normal, la simetría del sitio A es cúbico ($-43m$) y por lo tanto el QS debe ser nulo. El QS (el GCE) distinto de cero para los Fe en sitios A de $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ se explica por el hecho de que la inversión catiónica produce una distribución asimétrica de Fe y Mg en la estructura, y en particular alrededor de los sitios A. Esto rompe la simetría cúbica de este sitio, induciendo una asimetría de carga y, en consecuencia, un GCE y QS en este sitio.

Como podemos ver, existe un muy buen acuerdo entre nuestras predicciones y los resultados de EM para el caso del IS y el B_{HF} . En cuanto al QS, FP-LAPW+LO predice valores bajos para este parámetro hiperfino, en el orden de 0,1-0,2 mm/s, en acuerdo con reportes de medidas mediante EM desarrolladas a 4,2 K [Da Dalt 2011].

Fe en sitios A			Fe en sitios B		
IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{HF} (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{HF} (T)
0,30	0,20	52,7	0,40	0,10	55,2

Tabla 4.2. Corrimiento isomérico (IS), desdoblamiento cuadrupolar (QS) y campo hiperfino (B_{HF}) para Fe en los sitios catiónicos A y B de la estructura de equilibrio de MgFe_2O_4 , $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$, obtenidos en nuestros cálculos FP-LAPW+LO en el marco de la aproximación GGA+ U ($U=5$ eV).

Para entender la distribución de valores para el QS reportados en la literatura, debemos tener en cuenta que el QS es directamente proporcional a la componente mayor del tensor GCE diagonalizado (ver ecuación 1.36. La dependencia del QS con el parámetro de asimetría η es menos importante. Un cambio de 0 a 1 en η implica un cambio de 12% en el QS). El GCE, debido a su dependencia con r^{-3} , es extremadamente sensible a pequeños cambios en la anisotropía de la distribución de carga en el entorno local del núcleo-sonda donde es medido/calculado. Por esto, el QS es mucho más sensible a cambios estructurales y electrónicos originados por cambios en el grado de inversión o la distribución de cationes, actuando con una lupa que puede magnificar estos cambios. Efectos estructurales que no se reflejan en el IS o el B_{HF} (o incluso pueden implicar cambios en la distancia de enlace que están en el error de técnicas como DRX) si pueden afectar al QS. Para ejemplificar esto, estudiamos los parámetros hiperfinos para el caso de la configuración de equilibrio de $\delta=0,875$ (solución que presenta un momento magnético neto de $10 \mu_B$). Para esto, evaluamos los parámetros hiperfinos en los siete sitios A y 9 sitios B ocupados por átomos de Fe. En el caso del IS en los sitios A obtuvimos un valor medio para el IS de 0,31 mm/s y una distribución de 0,01 mm/s. Para los sitios B obtuvimos un valor medio del IS de 0,42 mm/s y una distribución de 0,01 mm/s. Es decir, los resultados obtenidos para los IS en ambos sitios para $\delta=0,875$ son prácticamente idénticos a los del caso $\delta=1$. En cuanto al campo hiperfino, obtuvimos $B_{HF}(\text{sitios A})=52,2\pm 0,8$ T y $B_{HF}(\text{sitios B})=55\pm 1$ T. Nuevamente, el mismo resultado que para $\delta=1$.

La situación es muy diferente para el QS (ver Tabla 4.3). Como podemos ver para el caso de la celda con un momento magnético neto de $10 \mu_B$ (el de menor energía para este grado de inversión) el IS para los Fe en sitios A presenta un valor medio de 0,28 mm/s con una desviación estándar de 0,05 mm/s, llegando en un caso a tener un QS de 0,36 mm/s. Es decir, el resultado para los sitios A es muy próximo al del caso $\delta=1$. Para los sitios B, el QS toma valores en el rango 0,18-0,55 mm/s (valor medio 0,30 mm/s, desviación estándar 0,11 mm/s). Podemos obtener las mismas conclusiones para el caso

$\delta=0,875$, configuración antiferromagnética de mínima energía (ver Tabla 4.3). Es claro que cambios en el grado de inversión, distribución de átomos de Fe y Mg en los sitios catiónicos o en la configuración de espín pueden afectar fuertemente al QS, lo que explica por qué los espectros Mössbauer de muestras con diferentes grados de inversión, obtenidas por diferentes métodos de crecimiento o diferente naturaleza (polvos, nanopartículas, películas delgadas) se ajustan con diferente número y tipo de interacciones (dobletes, sextetes) y se reporta un amplio rango de valores para el QS.

	MgFe₂O₄, $\delta=0,875$ Configuración de equilibrio ($\mu=10 \mu_B$)	MgFe₂O₄, $\delta=0,875$ Configuración antiferromagnética
	QS (mm/s)	QS (mm/s)
Sitios A	0,22	0,21
	0,36	0,40
	0,23	0,28
	0,21	0,29
	0,25	0,29
	0,27	0,28
	0,32	0,35
	Valor medio: 0,28 mm/s $\sigma=0,05$ mm/s	Valor medio: 0,30 mm/s $\sigma=0,06$ mm/s
Sitios B	0,26	0,17
	0,18	0,16
	0,25	0,28
	0,26	0,25
	0,34	0,42
	0,55	0,53
	0,26	0,21
	0,37	0,41
	0,27	0,32
	Valor medio: 0,30 mm/s $\sigma=0,11$ mm/s	Valor medio: 0,31 mm/s $\sigma=0,13$ mm/s

Tabla 4.3. Corrimiento isomérico (*IS*), desdoblamiento cuadrupolar (*QS*) y campo hiperfino (*B_{HF}*) para Fe en los sitios catiónicos A y B de la estructura de equilibrio de MgFe₂O₄, con $\delta=0,875$ para la solución con momento magnético neto y para la configuración antiferromagnética. Los cálculos se realizaron en el marco de la aproximación GGA+*U* (*U*=5 eV).

En conclusión, existe un buen acuerdo entre los resultados de EM y nuestras predicciones DFT para los parámetros hiperfinos en sitios Fe, lo que reafirma que la estructura de equilibrio propuesta para MgFe₂O₄ en volumen es consistente con los resultados experimentales. Esto nos da una base sólida para avanzar con la segunda etapa de nuestro estudio: la superficie de MgFe₂O₄.

4.6. La Superficie (001) de MgFe₂O₄. Reconstrucción superficial y estabilidad.

Para el estudio de la superficie (001) emplearemos los mismos slabs que ya discutimos en capítulos anteriores: una capa atómica del orden de 9,5 Å de espesor y una capa de vacío de 10 Å de espesor. Para cálculos auxiliares empleamos un vacío de

20 Å y una capa atómica de 18 Å de espesor. En cuanto a la estructura de la capa atómica, en base a los resultados que hemos obtenido para el volumen, asumiremos que la estructura es la invertida. Es decir, emplearemos un slab como el que presentamos en la figura 2.7, pero ahora los sitios A estarán ocupados por átomos de Fe y los B por átomos de Fe y Mg en iguales proporciones. Como punto de partida emplearemos la distribución y configuración magnética de equilibrio predicha para MgFe_2O_4 volumétrica. Cometamos aquí que cálculos asumiendo slabs con la estructura normal presentan mayores energías que los invertidos. Dejaremos la discusión de grados de inversión parcial para más adelante en este capítulo. Los cálculos se realizaron tanto con el método PP-PW como con el FP-LAPW+LO. Dado que ambos métodos arrojan los mismos resultados nos centraremos en los obtenidos con FP-LAPW+LO para mayor claridad.

Como en el caso de ZnFe_2O_4 estudiaremos tres terminaciones de la superficie (001): una terminación que expone sitios A (2Fe), una que expone sitios B y oxígenos (4O-2Fe-2Mg-4O) y la terminación que expone sitios B reducida (4O-2Fe-2Mg). Nuevamente, esta última sólo es estable a bajas presiones de oxígeno, por lo cual nos centraremos en las terminaciones superficiales no reducidas.

El primer paso del estudio es la reconstrucción superficial inducida por la discontinuidad introducida por la superficie. Esta reconstrucción superficial se da en la dirección c , y su magnitud es comparable a la obtenida para ZnFe_2O_4 : en el caso de la terminación 2Fe, estos átomos se aproximan a la capa subsuperficial 4O-2Fe-2Mg-4O, dando lugar a una superficie que expone sitios A, B y oxígenos y que podemos denominar 4O-2Fe(A)-2Mg(B)-2Fe(B)-4O (figura 4.9). En el caso de la terminación 4O-2Fe-2Mg-4O los Fe en sitios A inmediatamente por debajo de la superficie se mueven hacia la capa superficial, dando lugar a una terminación similar a la anterior (figura 4.9).

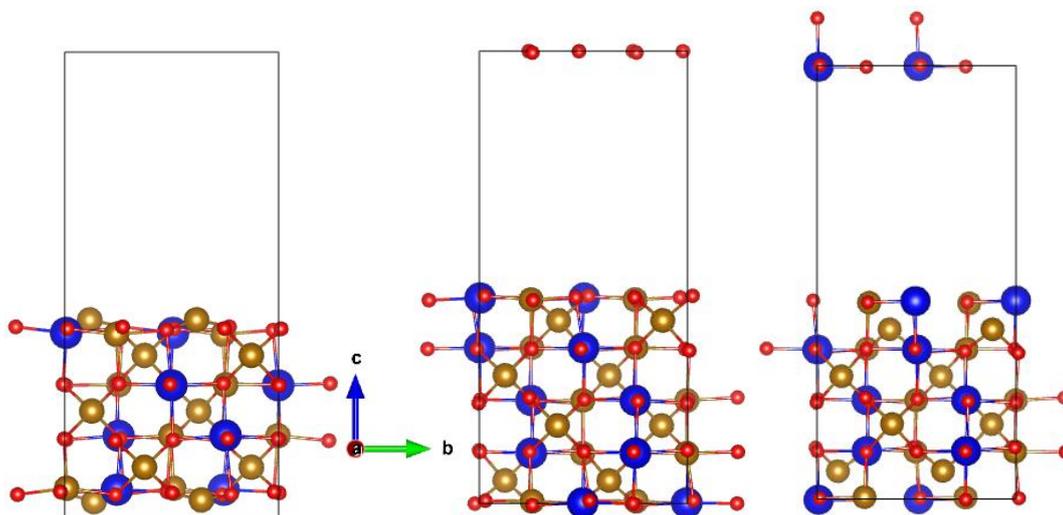


Figura 4.9. Terminaciones reconstruidas de la superficie (001) de MgFe_2O_4 . Las esferas azules representan los átomos de Mg (en sitios B), y doradas a átomos de Fe, y las rojas a los átomos de oxígeno.

Una vez reconstruidas las superficies, podemos discutir la estabilidad de las terminaciones superficiales. Para esto, y como ya hicimos en el caso de la superficie de la ferrita de Zn, usamos tres métodos para determinar γ para el caso de los slabs simétricos (y, por lo tanto, no estequiométricos) considerados:

- i. Para determinar las energías de los átomos de Mg, Fe y O empleamos óxidos (MgO , MgO_2 , FeO , Fe_2O_3 , MgFe_2O_3), la molécula de oxígeno, O_2 , y Fe y Mg metálico.
- ii. Introducir átomos de Fe, Mg y la molécula O_2 en el slab con un vacío de 20 Å de espesor. Estos átomos “libres” se colocan en el centro del slab de forma tal que su interacción con la capa atómica pueda considerarse despreciable. Para mostrar que esta aproximación es correcta, en la figura 4.10 mostramos la densidad electrónica de la terminación 2Fe a lo largo de la dirección c , donde se han colocado dos átomos de Fe a 10 Å de las caras del slab. Como podemos ver, no hay interacción entre estos átomos de Fe y las superficies del slab.
- iii. El método de calcular la energía necesaria para abrir el sólido y generar la superficie y las energías involucradas en los procesos de traer desde el infinito la capa que simetriza cada slab y en la reconstrucción superficial.

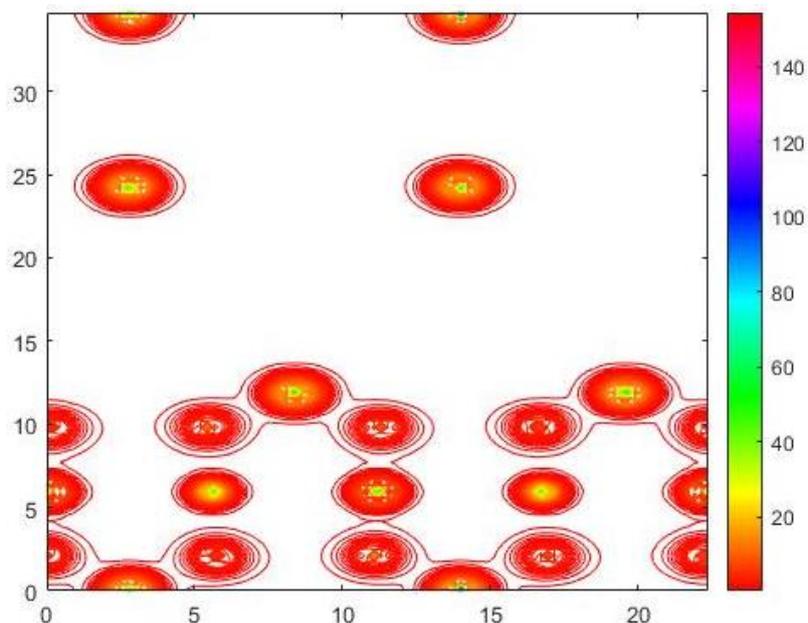


Figura 4.10. Densidad electrónica de la terminación 2Fe de la superficie (001) de MgFe_2O_4 , en la que se agregaron dos átomos de Fe en el centro del vacío. Podemos ver que la interacción entre los átomos de Fe colocados en el centro del vacío y las superficies del slab es despreciable.

Presentamos los resultados para la energía de formación superficial γ (en $\text{meV}/\text{Å}^2$) en la figura 4.11. Como podemos ver, independientemente de las referencias usadas para determinar las energías atómicas o el método elegido para determinar γ , la sistemática es siempre la misma: la menor energía de formación superficial corresponde

a la terminación que expone átomos de Fe, Mg y O, 4O-2Fe-2Mg-4O, seguida de la 2Fe y por último la terminación reducida, 4O-2Fe-2Mg. Recordemos que en este trabajo no estamos interesados en el valor de γ , si no en determinar a qué terminación corresponde la menor energía, y en este aspecto el resultado que presentamos en la figura 4.11 es muy claro. Notemos también que, cuando se usa como referencias a los sistemas metálicos, la energía de formación para la terminación 4O-2Fe-2Mg-4O toma valores negativos. Nuevamente, este signo negativo no es físico, y sólo debe tenerse en cuenta la comparación con las otras terminaciones. Para cerrar, los cálculos PP-PW predicen la misma sistemática que FP-LAPW+LO.

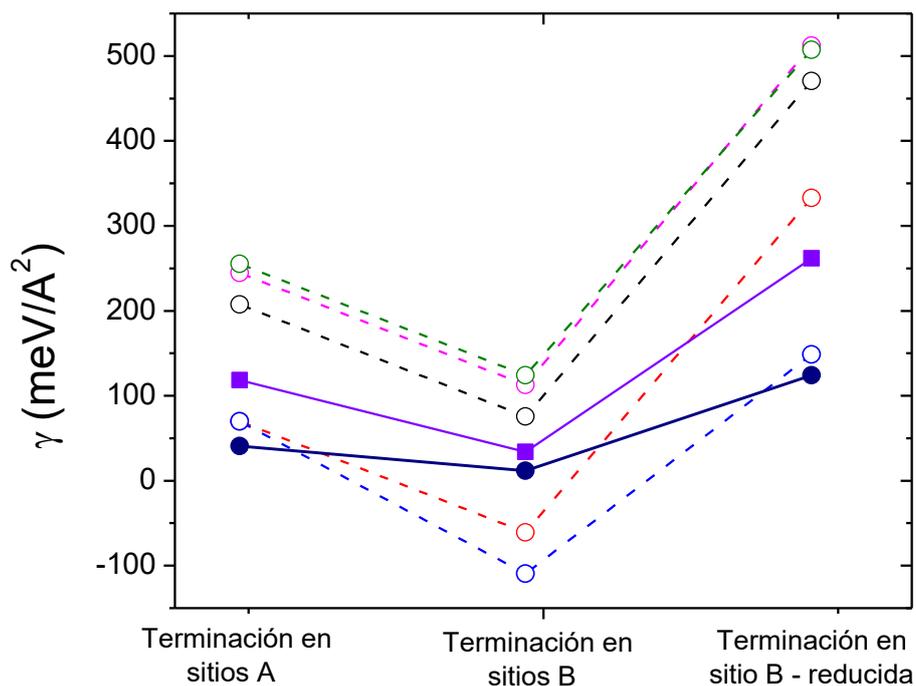


Figura 4.11. Energía de formación γ para las tres terminaciones de la superficie (001) de MgFe_2O_4 obtenidas considerando diferentes referencias (MgFe_2O_4 , FeO , Fe_3O_4 , MgO , MgO_2 , molécula de O_2 , Fe y Mg metálicos, círculos abiertos), los átomos en el vacío del slab (cuadrado lleno), y el método por partes (círculos azules llenos). Las líneas son sólo para facilitar la comparación.

4.7. Momentos magnéticos.

Como ya hemos mencionado al discutir el caso de MgFe_2O_4 , la configuración magnética de menor energía corresponde a un sistema antiferromagnético en el cual los ocho Fe en sitios A presentan un momento magnético de $-4,1 \mu_B$ y los ocho en sitios B de $+4,1 \mu_B$ (los Mg y los O no se polarizan). En el caso de la terminación superficial 4O-2Fe-2Mg-4O, los cuatro átomos de Fe que se encuentra en la superficie (dos en cada cara, ver figura 4.9) presentan momentos de $+3,5 \mu_B$. El resto de los átomos de Fe (aún aquellos en sitios A localizados en la capa inmediatamente por debajo de la superficie) presentan momentos magnéticos de entre $4,03$ - $4,05 \mu_B$ (en valor absoluto) resultado que (dentro de error de convergencia) es igual al del sistema volumétrico. Esta reducción de los momentos magnéticos de los átomos de Fe localizados en las capas superficiales está asociada al cambio en la coordinación de oxígenos primeros vecinos de estos

átomos de Fe y el subsecuente cambio en la carga en sus esferas atómicas, que muestra una tendencia a pasar de un estado 3+ a 2+. Debido a este cambio en los momentos magnéticos de los Fe superficiales, el momento magnético total del slab es, en magnitud, de $4,0 \mu_B$ (los Mg no se polarizan y la polarización de los O es siempre menor a $0,06 \mu_B$). Los mismos resultados se obtienen para el caso de la terminación 2Fe.

En el caso de la terminación reducida, se obtienen los mismos resultados que acabamos de presentar, pero ahora los cuatro Fe localizados en los sitios A inmediatamente por debajo de la superficie (ver figura 4.9) también presentan momentos magnéticos de menor magnitud con respecto al volumen ($3,5 \mu_B$). Estos átomos de Fe, al removerse átomos de oxígeno de la capa superficial, también reducen su coordinación y, en concordancia con los resultados anteriores, su momento magnético. El momento magnético total es de $12 \mu_B/\text{slab}$.

4.8. Grado de inversión superficial.

Ya hemos visto que la ferrita de Zn adopta la estructura normal, pero cuando se reducen las dimensiones, se observa experimentalmente (y nuestros cálculos predicen) que en la superficie se produce un cierto grado de inversión catiónica. La ferrita de Mg es invertida, y en la literatura se reportan grados de inversión del orden de 0,90-0,95. Pero al reducir las dimensiones, se encuentra que la superficie posee un grado de inversión menor, del orden de $\delta=0,7$ [Seperlak 2006]. Es decir, se observan dos fenómenos contrarios, pero que apuntan a una conclusión común: al reducir las dimensiones, la ferrita de Zn, normal, tiende a invertirse, mientras que la de Mg, invertida, tiende a reducir su grado de inversión (“volverse normal”). También discutimos que el cambio en el grado de inversión afecta a la estructura electrónica de ZnFe_2O_4 , el momento magnético en los sitios Fe y su respuesta magnética. Estudiaremos entonces si nuestros cálculos predicen la reducción en el grado de inversión de MgFe_2O_4 y que efecto tiene el cambio en el grado de inversión superficial sobre las propiedades del sistema.

Para el estudio del grado de inversión superficial partimos de la terminación de menor energía de la superficie (001) de MgFe_2O_4 , 4O-2Fe-2Mg-4O, con diferentes intercambios catiónicos partiendo del caso totalmente invertido (Figura 4.9, central). Con este slab realizamos varios intercambios:

- i. Un Mg localizado en un sitio B en la capa superficial se intercambió con un Fe primer vecino localizado en un sitio A (figura 4.12.b).
- ii. El mismo intercambio, pero ahora en ambas caras del slab (figura 4.12.c).
- iii. Cuatro intercambios, dos en cada cara del slab (Figura 4.12.d). En este caso, la superficie se vuelve normal.
- iv. Por último, se estudió el caso de un intercambio en el interior de la capa atómica del slab (Figura 4.12.e).

Notemos que en los casos i, ii, y iii se reduce el grado de inversión superficial al producirse en intercambio catiónico. En todos estos cálculos consideramos que en el

intercambio se conserva la orientación del espín del átomo de Fe que pasa del sitio A al B.

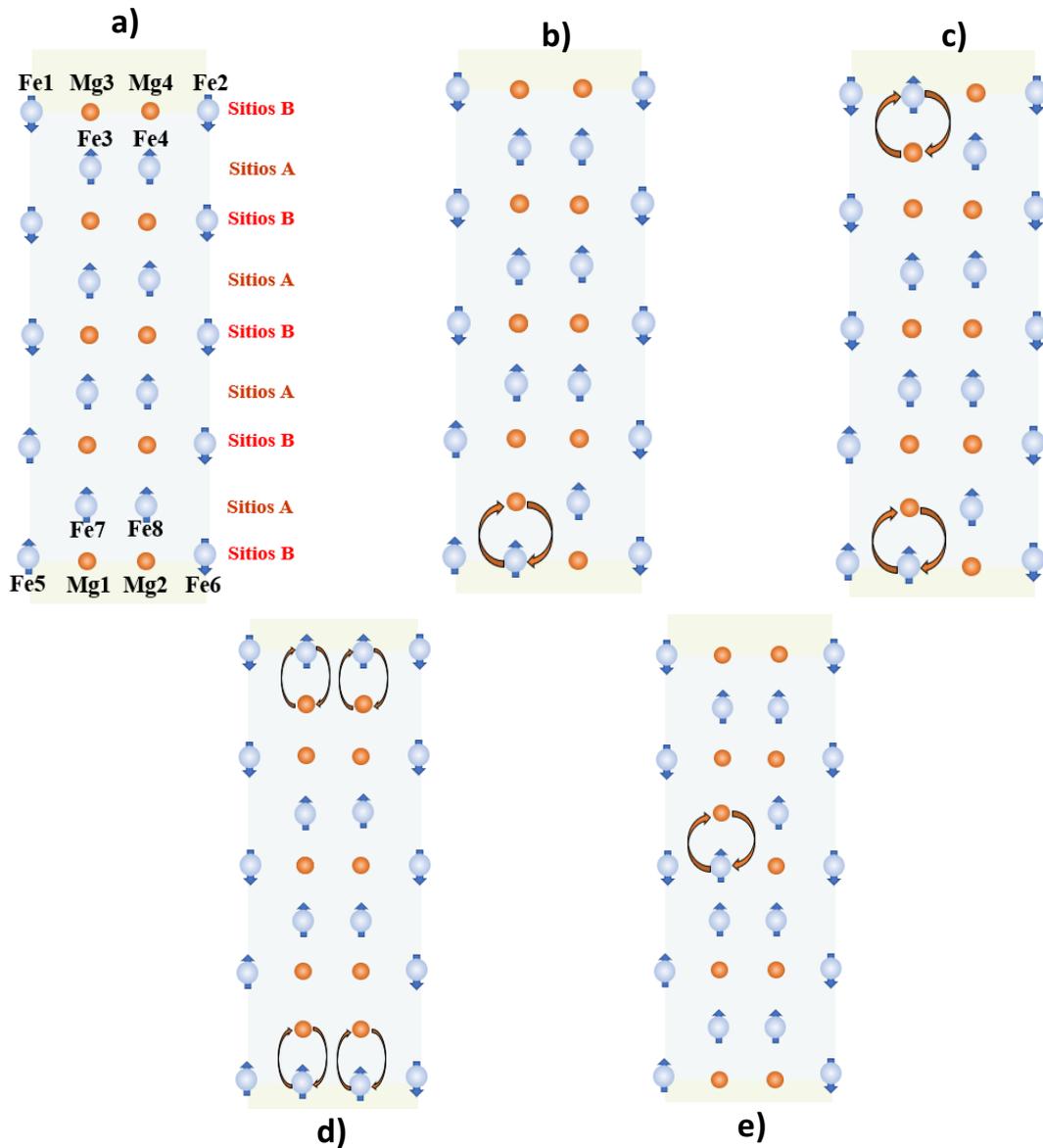


Figura 4.9. Intercambios catiónicos en la terminación 4O-2Fe-2Mg-4O de la superficie (001) de MgFe_2O_4 . (a) slab simétrico con la estructura invertida; (b) misma terminación con un intercambio en la superficie; (c) un intercambio en cada cara del slab; (d) dos intercambios en cada cara del slab (superficie normal); (e) intercambio en el interior de la capa atómica del slab.

Como podemos ver en la tabla 4.4 (para facilitar la comparación, hemos referido las energías al caso de la estructura invertida del slab), reducir el grado de inversión en el interior del slab es energéticamente desfavorable (este sistema tiene una energía 160 meV mayor que la estructura invertida), mostrando que el interior de la capa atómica se comporta como el sistema volumétrico. Por el contrario, el sistema con un menor grado de inversión en la superficie tiene una energía 280 meV menor que el sistema invertido. Por lo tanto, en la superficie se reduce el grado de inversión catiónica, tal como se reporta en la literatura. La energía del slab con un intercambio en cada cara es aún menor que el del slab con estructura invertida, 300 meV menor (ver tabla 4.4). Si

aumentamos el grado de inversión, con nuestro slab, llegamos a un sistema en el cual la superficie presenta una estructura normal. Este sistema tiene una energía 80 meV mayor que el sistema invertido. Notemos que, desde el punto de vista energético, es más costoso generar un intercambio en el volumen que lograr un slab con la superficie normal. En conclusión, y al igual que en el caso de ZnFe_2O_4 , la superficie de esta ferrita presenta un grado de inversión parcial, independientemente si en volumen es normal o invertida. Mencionamos aquí que estos resultados se verificaron con un slab de 18 Å de espesor de la capa atómica y 10 Å de vacío.

En una segunda etapa, estudiamos el efecto de invertir el espín de un átomo de Fe. Del estudio de la inversión del espín de diferentes átomos de Fe del slab, encontramos que cuando invertimos el espín del Fe^{3+} que ahora está en un sitio B en la superficie (ver figura 4.9), el momento magnético de este átomo cambia de $-3,6 \mu_B$ a $+3,7 \mu_B$, por lo cual el slab aumenta su momento magnético neto de $4,0 \mu_B$ a $14,0 \mu_B$. La energía de este sistema es ahora 420 meV menor que la del slab invertido (ver tabla 4.4), energía que es menor al del caso de intercambio sin inversión del espín. Para el caso del slab en el cual se genera una inversión catiónica en cada cara ocurre lo mismo, el sistema en el cual los dos Fe que ahora ocupan sitios B en superficie invierten su espín de $-3,6 \mu_B$ a $+3,6 \mu_B$, dando lugar a un sistema con un momento magnético neto de $24 \mu_B$ (ver tabla 4.5). Concluimos que la inversión superficial juega un rol muy importante desde el punto de vista de las propiedades magnéticas del sistema, incrementando el momento magnético total del slab.

MgFe₂O₄. Terminación 4O-2Fe-2Mg-4O				
	Energía (meV)	Banda prohibida (eV)	μ^{total} (μ_B)	
Invertida	0	metálica	4,0	espines en la configuración de la figura 4.9.
1 intercambio en superficie	-290	0,3 / 0,3	6,0	
2 intercambios en superficie, 1 en cada cara	-300	1,1 / 0,7	8,0	
4 intercambios en superficie (superficie normal)	+80	metálica	8,0	
Intercambio en el interior del slab	+160	1,9 / 0,4	14,0	
1 intercambio en superficie	-420	1,1 / 0,7	8,0	Inversión del espín del Fe 3
2 intercambios en superficie, 1 en cada cara	-500	2,0 / 0,5	24,0	Inversión de los espines del Fe 3 y 4

Tabla 4.4. Energías obtenidas considerando diferentes intercambios en el slab que modela la terminación 4O-2Fe-2Mg-4O de la superficie (001) de MgFe_2O_4 . Reportamos también el ancho de la banda prohibida y el momento magnético total por slab.

Finalmente, mediante un análisis de Bader [Bader 1994], encontramos que en el caso del slab con un intercambio en cada cara, los átomos de Fe en sitios B que se encuentran en la superficie poseen una carga de $23,58e$ y los que se encuentran en sitios A de $23,56e$ lo que indica una tendencia a ir un estado $2+$ (carga del Fe en FeO , Fe^{+2} : $23,66e$). Los Fe en el interior de la capa atómica tienen cargas de $23,50e$ y $23,52e$, lo que es indicativo de un estado $3+$ (Carga del Fe en Fe_2O_3 : $23,50e$, Fe^{3+}), tal como en el caso volumétrico (de $23,53e$ para Fe en sitios A y $23,50e$ en los sitios B). La carga en las esferas atómicas de los Mg está en el rango $10,26$ - $10,28e$, un estado de oxidación $2+$, independientemente del sitio que ocupan o si están en la superficie o en el interior de la capa atómica.

4.9. Interacciones hiperfinas en sitios Fe.

Para concluir este capítulo, discutiremos las interacciones hiperfinas en sitios Fe para tratar de cuantificar el efecto de la superficie y la reducción del grado de inversión sobre el IS , el QS y el B_{HF} . Nos centraremos en el caso de la terminación superficial más estable, la $4\text{O}-2\text{Fe}-2\text{Mg}-4\text{O}$, considerando los casos de inversión total y con inversión superficial parcial. Comenzaremos con el caso del IS . Independientemente del grado de inversión superficial, lo que se obtiene es que los Fe que se encuentran en el interior de la capa atómica presentan IS que varían en el rango $0,28$ - $0,35$ mm/s (Fe en sitios A) y $0,38$ - $0,42$ mm/s (Fe en sitios B). Estos valores son los ya obtenidos para el caso volumétrico (ver tabla 4.2). Los Fe en la capa superficial (localizados en sitios B) presentan un IS del orden de $0,1$ mm/s. Estos resultados son independientes del grado de inversión superficial (sólo cambia el número de átomos de Fe en sitios B en superficie). Valores de este orden para el IS han sido reportados en nanopartículas de MgFe_2O_4 de 9 nm de tamaño (ver, por ejemplo, [Da Dalt 2011]) por lo cual en estos experimentos estas interacciones caracterizadas por valores del IS por debajo de $0,1$ mm/s pueden ser asignados a átomos de Fe superficiales. Un comportamiento similar se observa para el caso del B_{HF} . Los campos hiperfinos para átomos de Fe en sitios A y sitios B en el interior de la capa atómica están en el rango 51 - 54 T y 52 - 56 T para Fe en sitios A y B respectivamente. Nuevamente, estos valores se corresponden (más allá de una disminución menor a 5%) a los ya obtenidos para la muestra volumétrica (ver tabla 4.2). Los átomos de Fe en sitios B de la capa superficial presentan campos hiperfinos menores, del orden de 20 - 21 T. No hemos encontrado reportes de campos hiperfinos de esta magnitud en la literatura, por lo cual este punto puede requerir un estudio más profundo, tanto teórico como experimental. Nuevamente, estos resultados son independientes del grado de inversión superficial. Como último comentario, la sistemática para el IS y el B_{HF} que describimos para la terminación $4\text{O}-2\text{Fe}-2\text{Mg}-4\text{O}$ se repite para el caso de la terminación 2Fe .

En el caso del QS , y tal como ocurría para MgFe_2O_4 en volumen, la situación es más compleja y menos clara desde el punto de vista de la discusión y la comparación con experimentos. Lo que nuestros cálculos DFT predicen para el QS en el caso de superficies es una distribución de valores, lo cual es esperable debido a la extrema sensibilidad de este parámetro hiperfino a muy pequeños cambios en la densidad electrónica en el entorno del sitio donde se lo calcula. En el caso de la estructura invertida, para el caso de Fe en sitios A en el volumen se obtiene un QS que varía en el rango $0,3$ - $0,7$ mm/s. Para átomos de Fe en el sitio B el QS tiene un rango de valores $0,15$ - $0,5$ mm/s y los Fe en sitios B de la capa superficial presentan un QS del orden de $1,3$ mm/s. Este incremento del QS es consistente con la fuerte asimetría introducida por la

discontinuidad superficial. En el caso de inversión superficial parcial se obtienen resultados similares. Esta fuerte distribución de QS se observa en los experimentos, tal como ya discutimos para el caso del volumen.

4.10. Referencias.

[Abraham 2018] Godlyn Abraham A., Manikandan A., Manikandan E., Vadivel S., Jaganathan S.K., Baykal A., Sri Renganathan P., “Enhanced magneto-optical and photocatalytic properties of transition metal cobalt (Co^{2+} ions) doped spinel $MgFe_2O_4$ ferrite nanocomposites”, *J Magn Magn Mater*, (2018) 452,380-388.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.01.001>

[Araújo 2021] J.C.R. Araújo, S. Araujo-Barbosa, A.L.R. Souza, C.A.M. Iglesias, J. Xavier, P.B. Souza, C.C. Plá Cid, S. Azevedo, R.B. da Silva, M.A. Correa, S.N. de Medeiros, E.F. Silva, F. Bohn. Tuning structural, magnetic, electrical, and dielectric properties of $MgFe_2O_4$ synthesized by sol-gel followed by heat treatment. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2021) 154, 110051.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110051>.

[Aslibeiki 2017] Aslibeiki B., Varvaro G., Peddis D., Kameli P., “Particle size, spin wave and surface effects on magnetic properties of $MgFe_2O_4$ nanoparticles”, *J Magn Magn Mater.*, (2017) 422, 7-12.

DOI: [10.1016/j.jmmm.2016.08.057](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.057)

[Bader 1994] R.F.W. Bader, W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press,, New York, USA, 1994

[Chichi 2022] I. Chihi , M. Baazaoui, J. M. Greneche, A. H. Hamzaoui, M. Oumezzine, Kh. Farah. Study of the radiation tolerance of $MgFe_2O_4$ by XRD, TEM, Mössbauer, and EPR spectroscopy. *Eur. Phys. J. Plus* (2022) 137:570

DOI: <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-02772-x>

[Da Dalt 2011] S. Da Dalt, A.S. Takimi, T.M. Volkmer, V.C. Sousa, C.P. Bergmann. Magnetic and Mössbauer behavior of the nanostructured $MgFe_2O_4$ spinel obtained at low temperature. *Powder Technology* 210 (2011) 103–108.

DOI: [10.1016/j.powtec.2011.03.001](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.03.001).

[Franco 2011] A. Franco Jr, M.S. Silva. High temperature magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles, *J. Appl. Phys.* (2011) 109, 07B505.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3536790>.)

[Godbole 2015] Godbole R.V., Rao P., Alegaonkar P.S., Bhagwat S., “Influence of fuel to oxidizer ratio on LPG sensing performance of $MgFe_2O_4$ nanoparticles”, *Mater. Chem. Phys.*, 161(2015) 161, 135-141.

[Godlyn Abraham 2017] A. Godlyn Abraham, A. Manikandan, E. Manikandan, S. Vadivel, S.K. Jaganathan, A. Baykal, P. Sri Renganathan. Enhanced magneto-optical and photo-

catalytic properties of transition metal cobalt (Co^{2+} ions) doped spinel MgFe_2O_4 ferrite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. (2017)

[Guo 2020] Haoyue Guo, Jessica L. Durham, Alexander B. Brady, Amy C. Marschilok, Esther S. Takeuchi, Kenneth J. Takeuchi and Ping Liu. Essential Role of Spinel MgFe_2O_4 Surfaces during Discharge. *Journal of The Electrochemical Society*, (2020) 167, 090506. DOI: 10.1149/1945-7111/ab7f89

[Gütlich 2011] Gütlich, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X., Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011).

[Harada 2020] Masafumi Harada, Masako Kuwa, Ryota Sato, Toshiharu Teranishi, Mari Takahashi, and Shinya Maenosono. (Cation Distribution in Monodispersed MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) Nanoparticles Investigated by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy: Implications for Magnetic Data Storage, Catalysts, Sensors, and Ferrofluids. *Appl. Nano Mater.* (2020) 3, 8389–8402
DOI: 10.1021/acsanm.0c01810)

[Hassan 2022] M. Hassan, Mamoona Muazzam, Taharh Zelai, Q. Mahmood, Bakhtiar Ul Haq, J. Computational Analysis of Structural, Electronic, Magnetic and Optical Properties of MgTM_2O_4 (TM = Fe, V) Spinels. *Electron. Mater.* 51, 4446–4455 (2022).
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09690-9>

[Madelung 1999] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. Magnesium oxide (MgO) crystal structure, lattice parameters, thermal expansion. *Semimagnetic Compounds*. (2019) 41, 1-6.
DOI:10.1007/10681719_206

[Meinert 2014] M. Meinert, G. Reiss. Electronic structure and optical band gap determination of NiFe_2O_4 . *J Phys Condens Matter* (2014) 26, 115503. DOI: 10.1088/0953-8984/26/11/115503.

[Melo 2018] Melo Quintero J.J., Rodriguez Torres C.E., Errico L.A., Ab initio calculation of structural, electronic and magnetic properties and hyperfine parameters at the Fe sites of pristine ZnFe_2O_4 , *J. Alloys Compd.* (2018), 741, 746-755.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.217>

[Meng 2004] Meng W., Li F., Evans D.G., Duan X., "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.*, (2004) 86, 1-4.

[Mударra Navarro 2019] Mudarra Navarro A. M., Gil Rebaza A.V., Salcedo Rodriguez K.L., Melo Quintero J.J., Rodriguez Torres C.E., Weissmann M., Errico L.A., Structural, Electronic, and Magnetic Properties and Hyperfine Interactions at the Fe Sites of the Spinel TiFe_2O_4 . Ab initio, XANES, and Mössbauer Study, *J. Phys. Chem. C*, (2019) 123, 21694-21703.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06550>

[Naaz 2020] Naaz, F., Dubey, H.K., Kumari, C. *et al.* Structural and magnetic properties of MgFe₂O₄ nanopowder synthesized via co-precipitation route. SN Appl. Sci. (2020) 2, 808.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2611-9>

[Omer 2013] M. I. M. Omer, A.A. Elbadawi, O. A. Yassin. Synthesis and Structural Properties of MgFe₂O₄ Ferrite Nano-particles. Journal of Applied and Industrial Sciences. (2013) 1, 20-23.

[Rodriguez 2011] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. Heluani. Evidence of defect-induced ferromagnetism in ZnFe₂O₄ thin films Phys. Rev. (2011) 84, 064404.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.064404>

[Salcedo Rodriguez 2023] K. L Salcedo Rodríguez, JJ Melo Quintero, CE Rodríguez Torres, L Errico. Structural, electronic, magnetic and hyperfine properties of Fe₂AlO₄ and FeAl₂O₄. A DFT study. Journal of Alloys and Compounds (2023) 958, 170385.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170385>

[Sankaramahalingam 2012] Sankaramahalingam A., Lawrence J.B., "Structural, Optical, and Magnetic Properties of MgFe₂O₄ Synthesized with Addition of Copper", Synth React Inorg M, (2012) 42, 121-127.

DOI: 10.1080/15533174.2011.609500

[Sankaramahalingam 2012] Structural, Optical, and Magnetic Properties of MgFe₂O₄ Synthesized with Addition of Copper A. Sankaramahalingam and J. Berchmans Lawrence. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, (2012) 42, 121–127.

DOI: 10.1080/15533174.2011.609500

[Sato 1979] Sato, Y. & Akimoto, S. (1979), 'Hydrostatic compression of four corundumtype compounds: α Al₂O₃, V₂O₃, Cr₂O₃, and α Fe₂O₃', Journal of applied physics 50, 5285– 5291

[Schatz 1996] Schatz, G.; and Weidinger, A. Nuclear Condensed Matter Physics. Nuclear Methods and Applications (Wiley, Chichester, 1996).

[Sepelak 1998] V. Šepelák, S. Wißmann & K. D. Becker. A temperature-dependent Mössbauer study of mechanically activated and non-activated zinc ferrite. J. Mater. Sci. (1998) 33, 2845.

DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1017589920725>

[Sepelak 1999] V. Šepelák, S. Wißmann & K. D. Becker. Magnetism of nanostructured mechanically activated and mechanosynthesized spinel ferrites. J. Magn. Magn. Mater. (1999) 203, 135.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00248-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00248-6)

[Shabrawya 2017] El Shabrawya , C. Bocker , M. Miglierini , P. Schaaf, D. Tzankov, M. Georgieva, R. Harizanova, C. Rüssel. Mössbauer study and magnetic properties of MgFe_2O_4 crystallized from the glass system $\text{B}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2017) 421, 306–31
DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.021>

[Smit 1959] J. Smit, H.P.J. Wijn, *Ferrites*, Philips Technical Library. (1959).

[Stewart 2007] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. García, and F. G. Requejo, Magnetic ZnFe_2O_4 nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter* (2007) 389, 155.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.07.045>

[The Materials Project 2020] The Materials Project. Materials Data on FeO by Materials Project. United States: N. p., 2020. Web.
DOI:10.17188/1709188

[Uddin 2022] Jamal Uddin, Yeon-Koo Jeong. Application of magnesium ferrite nanomaterials for adsorptive removal of arsenic from water: Effects of Mg and Fe ratio *Md. Chemosphere*, (2022) 307, 135817.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135817>

CAPÍTULO 5

Fe₃O₄. La transición de Verwey y el rol de las simetrías. Del volumen a la superficie.

La magnetita (Fe₃O₄, la ferrita de Fe, FeFe₂O₄. Ya veremos que esta última fórmula química tiene su sentido) es uno de los óxidos de hierro más extendidos en el mundo y se produce en una variedad de entornos geológicos y es la fase magnética natural más común en nuestro planeta. Es un mineral magmático accesorio en casi todas las rocas básicas, formado por diferenciación magmática o metamorfismo de contacto, aunque puede tener también origen hidrotermal y sedimentario. Puede encontrarse asociado a cromita, ilmenita, ulvöespinela, rutilo y apatito (origen ígneo), la pirita, calcopirita, pentlandita, blenda y hematites (origen hidrotermal y metamórfico). Es por este motivo que tiene mucha importancia en Geología, Geofísica y ciencias del suelo.

Las propiedades magnéticas de la magnetita son conocidas desde hace tres milenios. Los chinos ya habían reconocido sus propiedades en el Siglo XI a. C., y aprovecharon las propiedades magnéticas de la magnetita para sus brújulas. Probablemente debe su nombre a la ciudad griega de Magnesia de Tesalia, en la actual prefectura de Magnesia. No obstante, el naturalista Plinio el Viejo habló de su existencia al sugerir que el nombre se deriva de un pastor de nombre Magnes que descubrió este mineral en el monte Ida, observando que se adhería a los clavos de su calzado.

En la naturaleza, la magnetita juega un papel en una variedad de reacciones redox bióticas. También es un importante agente adsorbente y reductor de metales y metaloides tóxicos y otros contaminantes en ambientes acuosos, por lo cual es de interés en tratamiento de aguas. La magnetita presenta muchas aplicaciones tecnológicas como memorias de computadora o en discos para almacenamiento magnético. También se emplea, dada su estabilidad a altas temperaturas, como protector de la parte interna de los tubos usados en calderas, como micronutriente en algunos fertilizantes y agregado en hormigones de alta densidad. La magnetita se emplea en biomedicina como agente de contraste para obtener imágenes por resonancia magnética y, gracias a su alta temperatura de Curie (850 K) y a una polarización de espín casi completa a temperatura ambiente, tiene gran potencial para aplicaciones en dispositivos magnetoelectrónicos, espintrónicos y válvulas de espín [Su 2017, Saxena 2017, Velasquez 2017, Qu 2009]. Tan extendido es su uso, que la magnetita ha encontrado un lugar en la industria cervecera. La producción de cerveza se basa en la fermentación del azúcar de la malta (o el arroz, el trigo u otras fuentes ricas en azúcar) en alcohol mediante la levadura (la familia *Saccharomyces cerevisiae* es la más comúnmente empleada en la industria cervecera). El proceso de fermentación dura unos días (de tres a nueve días dependiendo del tipo de cerveza) y la maduración de una a cuatro semanas. Durante este proceso, la cerveza puede sufrir deterioro de la levadura, lo que provoca pérdidas económicas. Nanopartículas de Fe₃O₄ encapsuladas en partículas de alginato (ALG) han demostrado que, debido a su actividad biocatalítica mejoran y aceleran el proceso de fermentación alcohólica y, además, permiten eliminar fácilmente la levadura al final del proceso de fermentación mediante activación magnética sin pasos de filtración adicionales [Maria-Hormigos 2023]. Dado el interés,

tecnológico (además del básico) el estudio y sobre todo los métodos de fabricación que optimicen el uso de Fe_3O_4 es cada día más relevante.

Pese a que la magnetita ha sido ampliamente estudiada durante el último medio siglo, aún quedan aspectos a dilucidar de este sistema. Por ejemplo, el orden de carga por debajo de la llamada temperatura de Verwey (T_V , del orden de 120 K) no ha sido aun completamente comprendido. Por encima de T_V la magnetita presenta un comportamiento tipo half-metallic (un canal se espín tiene un comportamiento metálico, mientras que el otro tiene carácter semiconductor o aislante. Usaremos la expresión en inglés, a falta de una mejor expresión en castellano, ya que semimetal tiene otro significado, que puede llevar a confusiones). Por debajo de T_V la conductividad, la capacidad calorífica y la magnetización del sistema disminuyen abruptamente y se reporta un carácter aislador. Esta transición metal-aislante de primer orden está asociada con una reducción de la simetría cúbica $Fd-3m$ de la estructura espinela de la magnetita a una estructura monoclinica Cc . Más precisamente, la transición se ha visto como una transición orden-desorden en relación con la disposición de los cationes en los sitios octaédricos de la estructura de la espinela invertida $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$. En esta imagen, la subred de sitios A está ocupada por iones Fe^{3+} , por lo cual subred de sitios B debe exhibir un carácter de valencia mixta, con los átomos de Fe en la subred A alineados ferromagnéticamente entre sí, mientras los Fe^{2+} y Fe^{3+} en la subred B se alinean antiferromagnéticamente al orden ferromagnético de la subred A [Figuera 2013, Sorescu 2002, Bohra 2017, Figuera 2017]. Por lo tanto, el sistema presenta un momento magnético neto.

Realizaremos en este capítulo un estudio DFT de las propiedades electrónicas, magnéticas e hiperfinas la magnetita, inicialmente en volumen, y luego pasaremos a estudiar su superficie (001). Mostraremos que incluso en la estructura cúbica la reducción de la simetría del sistema genera la transición *half-metallic-aislante*, que da lugar a que la subred de sitios B se divida en dos grupos cristalográficamente equivalentes, pero caracterizados por estados de oxidación del Fe de 2+ y 3+, momentos magnéticos ligeramente diferentes y diferentes parámetros hiperfinos. Veremos que estos resultados para los parámetros hiperfinos están en excelente acuerdo con los obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer reportados en la literatura (ver Apéndice, sección B), dando soporte a nuestros cálculos.

5.1. Fe_3O_4 volumétrica. El rol de las simetrías y la transición de Verwey.

Para el estudio de la magnetita, que es la ferrita de Fe, seguimos la metodología ya descrita para el caso de las dos ferritas antes estudiadas. Desde el punto de vista de los “detalles técnicos” del cálculo mejoramos la convergencia para el estudio del volumen, aumentando el tamaño de la base y el número de puntos k con el que representamos la primera zona de Brillouin (en los cálculos FP-LAPW+LO, $RK_{MAX}=8$, 250 puntos k , extendiendo el cálculo a 500 a fines de chequeos). De esta manera, el error numérico relativo en los diferentes resultados, pero sobre todo en fuerzas y energía, es despreciable. Todos los cálculos en volumen se realizaron con el método FP-LAPW+LO.

Como discutimos en el capítulo anterior, el estudio de ferritas implica tres variables: grado de inversión, distribución de los cationes en las subredes de sitios A y B, y configuración magnética. En el caso de la magnetita, tenemos un sólo tipo de cationes, átomos de Fe. Por lo tanto, el problema de la inversión desaparece (volveremos a este punto más adelante), al igual que el de distribución en los sitios

catiónicos. En cuanto a la configuración magnética, se reporta que los Fe localizados en sitios A se alinean de forma paralela entre sí y a su vez antiparalelos a los Fe en sitios B [Smit 1959]. Como punto de partida realizamos cálculos considerando diferentes configuraciones de espín (configuraciones ferromagnética, ferrimagnéticas y antiferromagnéticas) y verificamos que la configuración átomos de Fe con espines en sitios A opuestos a los de los sitios B es la de menor energía. Esta configuración es la que consideraremos en nuestros cálculos. Notemos que esta configuración corresponde a una situación con un momento magnético neto, como ya mostraremos.

La situación entonces es la siguiente: los sitios A están ocupados por átomos de Fe con un espín, supongamos up. Los sitios B también están ocupados por hierros, pero con espín dn. Y finalmente los oxígenos ocupando los sitios aniónicos. De esta forma, podemos hacer un cálculo con una celda que contiene tres sitios cristalográficos no equivalentes: sitios A, sitios B y sitios oxígeno. Esta celda con estructura espinela tiene la estructura cúbica $Fd-3m$, es centrada en las caras (F.C.C.) y con alta simetría. De esta forma, la celda contiene 14 sitios: 2 sitios A equivalentes, 4 sitios B equivalentes y 8 sitios equivalentes para los oxígenos (ver capítulo 2). Esta es nuestra estructura de partida en nuestro estudio.

Antes de continuar, volvamos a discutir la transición de Verwey. En la fase cúbica de alta temperatura (donde por alta temperatura entendemos $T > T_V$, o sea, temperaturas por encima de 120 K) todos los sitios A son cristalográficamente equivalentes, y lo mismo ocurre con los sitios B. Cuando la temperatura es menor a T_V , la magnetita se transforma de la fase cúbica $Fd-3m$ a la estructura monoclinica Cc , de menor simetría. Como consecuencia, en esta estructura de baja temperatura hay 8 diferentes grupos de sitios A cristalográficamente equivalentes y 16 grupos de sitios B cristalográficamente equivalentes. Una de las preguntas que queda abierta en este punto es el ordenamiento de carga en esta fase monoclinica [Brabers 1995, Honig 1995, Walz 2002, Garcia 2004]. Diferentes métodos experimentales se han aplicado para resolver esta cuestión, por ejemplo, espectroscopia de Mössbauer (EM) y resonancia magnética nuclear (NMR), en ambos casos usando ^{57}Fe como sonda.

Si bien se han publicado muchos trabajos relacionados con estudios mediante ^{57}Fe -EM de la fase monoclinica de baja temperatura de la magnetita, el análisis de los resultados presenta serias dificultades debido a la complejidad de los espectros por las múltiples componentes espectrales (interacciones hiperfinas, sextetes, presentes) originadas en los 24 sitios no equivalentes para el Fe y a la superposición de las mismas. Y esto asumiendo muestras perfectas, sin ningún tipo de desorden, defectos o fases espurias presentes. Es por esto que en los análisis de los resultados experimentales se suelen aplicar diferentes suposiciones y modelos fenomenológicos al momento de los ajustes y obtener las componentes individuales (ver, por ejemplo, Zukrowski 2007, Evans 1969, Berry 1998, Rubinstein 1971, Dézsi 2008). En este aspecto, los cálculos DFT pueden ser muy útiles a la hora de predecir y asignar interacciones, tal como se ha hecho en el trabajo de R. Rezníček *et al.* [Rezníček 2017] para complementar los resultados hiperfinos obtenidos de experimentos de ^{57}Fe -NMR a bajas temperaturas [P. Novák 2000].

Vayamos a nuestro estudio DFT. El primer cálculo se realizó tomando el parámetro de red experimental, $a=8,39 \text{ \AA}$ (Ver Apéndice) y minimizando las posiciones internas. Para estos cálculos se tomó como parámetro de corte fuerzas menores a $0,002 \text{ eV/\AA}$. El parámetro u que define la posición de los oxígenos en la celda que obtuvimos

fue $u=0,2545$. Presentamos los resultados obtenidos en la tabla 5.1, donde hemos establecido en cero la energía de este sistema para una comparación más simple. Como podemos ver, para esta celda encontramos que los momentos magnéticos de los átomos de Fe en sitios A son $+3,93 \mu_B$ y $-3,80 \mu_B$, respectivamente. Estos resultados están en buen acuerdo con cálculos previos reportados en la literatura [Huang 2004, Lybutin 2009, Lin 2014]. Los átomos de oxígeno no se polarizan (polarización menor a $0,03 \mu_B$) y el momento magnético total por celda es de $8,00 \mu_B$, como habíamos anticipado un sistema con un momento magnético neto y que, con un abuso de notación, denominaremos ferrimagnético. El sistema obtenido presenta un carácter *half-metallic*, como podemos ver en la DOS obtenida en nuestros cálculos GGA+ U que presentamos en la figura 5.1. En la figura 5.2 presentamos la densidad de estados, pero ahora obtenida en el marco de la aproximación TB-mBJ para el término de correlación e intercambio. Es claro que ambos modelos predicen los mismos resultados. La naturaleza *half-metallic* es la que se observa en Fe_3O_4 a temperaturas por encima de T_V .

Si seguimos analizando los resultados, encontramos que las cargas en las esferas atómicas de los átomos de Fe son $23,28e$ (sitios A) y $23,35e$ (sitios B), ver tabla 5.1. La carga en los sitios Fe^{2+} de FeO es $23,45e$, mientras que en los sitios Fe^{3+} de Fe_2O_3 es $23,25e$. De la comparación, queda claro que los átomos de Fe en sitios A tienen un estado de oxidación 3+. Sin embargo, para el sitio B, no podemos decir en qué estado está. Dado que la carga está en medio de los valores correspondientes a los estados +2 y +3, podríamos pensar en un estado de oxidación 2,5. Pero ¿Qué significa este estado de oxidación? Una explicación posible es que la subred de sitios B presenta valencia mixta (en palabras de R. Rezníček *et al.* “*Apparently, the B sublattice exhibits mixed-valence character*” [Rezníček 2017]). Seguiremos explorando este resultado en lo que sigue.

En cuanto a los parámetros hiperfinos en los sitios Fe, obtenemos $0,33$ mm/s para Fe en sitios A, lo que coincide con un estado de oxidación 3+ para estos átomos de Fe. En cuanto al sitio B, obtuvimos $IS=0,75$ mm/s, lo cual es un valor intermedio entre el estado 3+ (IS de hasta $0,5$ mm/s) y el 2+ (IS del orden de $1,0$ mm/s). Para el desdoblamiento cuadrupolar, el QS para el sitio A es nulo, lo cual es un resultado obvio para un sitio con simetría cúbica como el A. Para el sitio B, obtuvimos $QS=1,40$ mm/s. Los campos hiperfinos son $52,6$ T (sitios A) y $53,3$ T (sitios B), valores similares a los obtenidos para otras ferritas (ver capítulos anteriores y referencias [Salcedo Rodríguez 2023, Mudarra Navarro 2019]). Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos experimentalmente, en los cuales se observan dos interacciones a temperatura ambiente y atribuidas a Fe en los sitios A y B de la estructura espinela [Dézsi 2008].

En un segundo paso, obtuvimos la estructura de equilibrio de la magnetita en fase cúbica. El resultado para el parámetro de red fue $a^{DFT}=8,435$ Å y $u=0,2547$. Estos resultados están en excelente acuerdo con los experimentales con los que comenzamos nuestro estudio (ver tabla 5.1). Ninguno de los resultados (cargas en las esferas atómicas, parámetros hiperfinos, momentos magnéticos, naturaleza *half-metallic*), y por ende las conclusiones obtenidas de ellos, no se ven afectados por este refinamiento estructural.

Celda de 3 átomos no equivalentes $a=8,39 \text{ \AA}$	Celda de 3 átomos i no equivalentes $a^{DFT}=8,435 \text{ \AA}$	Celda de 56 átomos no equivalentes, posiciones de equilibrio de la celda de 3 átomos. $a^{DFT}=8,435 \text{ \AA}$	Celda de 56 átomos no equivalentes. Estructura refinada (fuerzas cero) $a^{DFT}=8,420 \text{ \AA}$
$E = 0$	$E = -14 \text{ meV}$	$E = -177 \text{ meV}$	$E = -350 \text{ meV}$
$\mu (\mu_B)$ +3,93 (sitios A) -3,80 (sitios B)	$\mu (\mu_B)$ +3,94 (sitios A) -3,80 (sitios B)	$\mu (\mu_B)$ +3,93 (sitios A) -3,79 (sitios B)	$\mu (\mu_B)$ +3,92 (A) -4,00 (4 Fe en B) -3,47 (4 Fe en B)
Half-metallic	Half-metallic	Half-metallic	Semiconductor. Banda prohibida 0,4/2,1 eV
Cargas (e) 23,28 (sitios A) 23,34 (sitios B)	Cargas (e) 23,29 (sitios A) 23,34 (sitios B)	Cargas (e) 23,29 (sitios A) 23,34 (sitios B)	Cargas (e) 23,28 (sitios A) 23,24 (8 Fe en sitios B) 23,44 (8 Fe en sitios B)
QS (mm/s) 0 (sitios A) 1,40 (sitios B)	QS (mm/s) 0 (sitios A) 1,41 (sitios B)	QS (mm/s) 0,03 (sitios A) 1,52 (sitios B)	QS (mm/s) 0,15 (A) 0,55 (8 Fe en sitios B) 2,70 (8 Fe en sitios B)
IS (mm/s) 0,33 (sitios A) 0,75 (sitios B)	IS (mm/s) 0,34 (sitios A) 0,76 (sitios B)	IS (mm/s) 0,36 (sitios A) 0,77 (sitios B)	IS (mm/s) 0,37 (sitios A) 0,53 (8 Fe en sitios B) 1,03 (8 Fe en sitios B)
B_{HF} (T) 52,6 (sitios A) 53,3 (sitios B)	B_{HF} (T) 52,5 (sitios A) 53,3 (sitios B)	52,9 (A) 53,1 (sitios B)	B_{HF} (T) 54,1 (A) 55,7 (8 Fe en sitios B) 48,4 (8 Fe en sitios B)

Tabla 5.1. Resultados obtenidos del estudio de la Fe_3O_4 para los diferentes casos considerados: celda de tres átomos no equivalentes con el parámetro de red experimental y con el parámetro de red predicho por DFT, la celda en la cual se rompieron las simetrías (56 átomos no equivalentes) en (exactamente) las mismas posiciones de equilibrio de la celda de 3 átomos, y finalmente, la celda de equilibrio de 56 átomos. La energía está dada por fórmula unidad.

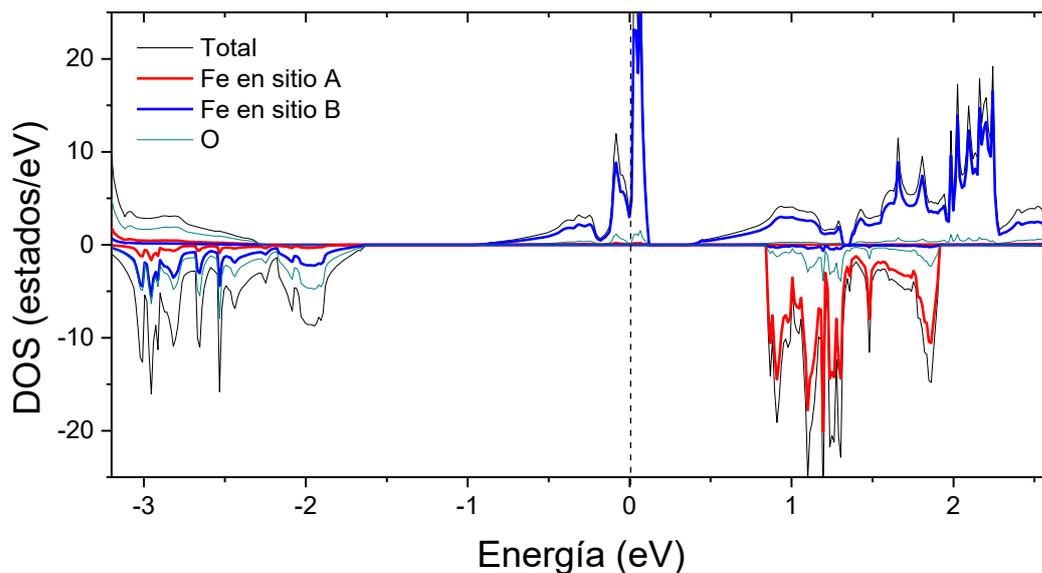


Figura 5.1. Densidades de estados total y parciales de Fe_3O_4 para el caso de la celda de 3 átomos no equivalentes (celda con alta simetría). Los resultados corresponden a cálculos GGA+ U ($U=5$ eV). La energía está referida al nivel de Fermi, representado por la línea vertical de trazos.

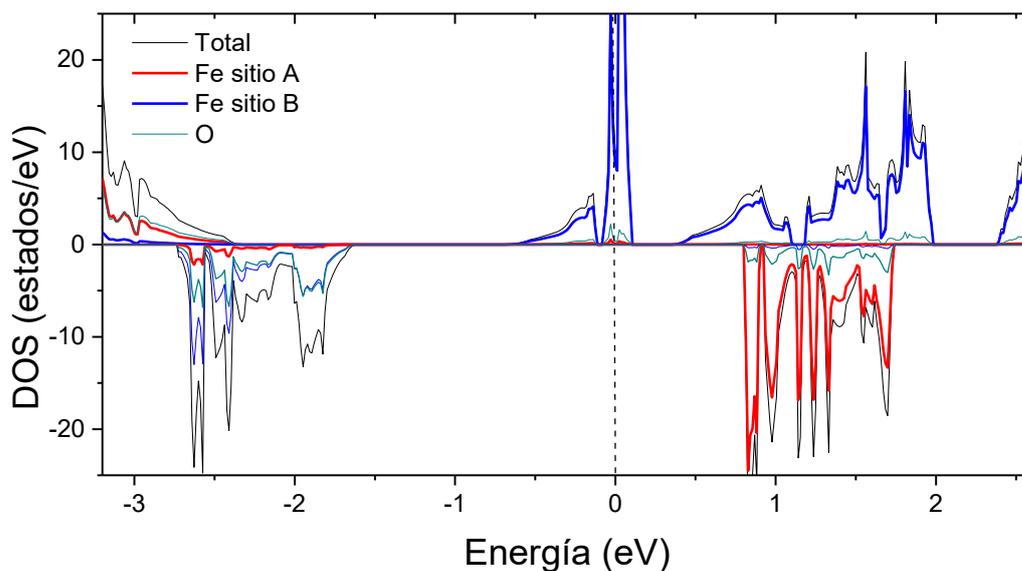


Figura 5.2: Densidades de estados total y parciales de Fe_3O_4 para el caso de la celda de 3 átomos no equivalentes. Los resultados corresponden a cálculos TB-mBJ. La energía está referida al nivel de Fermi, representado por la línea vertical de trazos.

Analizada la estructura simétrica, removimos todas las simetrías del sistema y pasamos a estudiar una celda de 56 átomos no equivalentes, tal como hemos hecho para MgFe_2O_4 , pero fijando las posiciones en exactamente las mismas que en el caso de la celda simétrica que obtuvimos del refinamiento DFT de la estructura. Presentamos los resultados de este cálculo en la tabla 5.1, tercera columna. Como podemos ver, los resultados son (dentro de los errores de convergencia) idénticos, lo cual parece lógico,

ya que la estructura es la misma, por lo cual deberíamos encontrar los mismos resultados. Lo único que podemos mencionar es que el QS en los sitios A pasa de 0 a 0,03 mm/s. Este es un error numérico. Este QS tiende a cero a medida que se incrementan el número de puntos k a 500. La DOS del sistema de 56 átomos es idéntica a la de 3 átomos, como podemos ver de comparar las figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4. Parecería una historia cerrada. Sin embargo, un análisis más profundo nos lleva a notar dos diferencias importantes. En primer lugar, la energía por fórmula unidad de la celda de 56 átomos es 164 meV menor que la de 3 átomos, pese a que ambas estructuras son idénticas. Esta diferencia de energía está muy por encima del error de convergencia. En segundo lugar, para la celda de 56 átomos aparecen fuerzas sobre los oxígenos de magnitud 0,30 eV/Å (las fuerzas sobre los oxígenos en el caso de la celda de tres átomos eran menores a 0,002 eV/Å). Nuevamente, estas fuerzas están por encima de los errores de convergencia. Finalmente, si vemos los detalles de la DOS de esta celda de 56 átomos notamos que hay ligeras diferencias entre algunos átomos de Fe. Por lo tanto, el paso siguiente es obtener la estructura de equilibrio predicha por FP-LAPW+LO de la celda de 56 átomos no equivalentes.

Del proceso de refinamiento del parámetro de red y de la minimización de las fuerzas encontramos $a^{DFT}=8,420 \text{ \AA}$ y $u=0,2567$. Si examinamos los resultados obtenidos para ese sistema, que tiene aún menor energía, la carga, el momento magnético y los parámetros hiperfinos para los átomos de Fe en sitios A siguen siendo (dentro del error numérico) iguales a los de la celda de 3 átomos: carga de $23,28e$, IS de 0,37 mm/s (ambos resultados indicativos de un estado Fe^{3+}), $B_{HF}=54,1 \text{ T}$ y $\mu=3,32 \mu_B$. La mayor diferencia se encuentra en el QS, que toma un valor de 0,15 mm/s. Este QS (es decir, un GCE) distinto de cero se origina en el desorden estructural inducido por el desplazamiento de los átomos de oxígeno, que rompen la simetría cúbica del sitio.

Los cambios para el caso de átomos de Fe en sitios B son muy importantes. El refinamiento de la estructura divide a los sitios B básicamente en dos grupos (B1, B2). Ahora, uno de estos grupos de sitios tiene cargas en sus esferas atómicas de $23,24e$ (8 de los 16 átomos de Fe en sitios B) y momentos magnéticos de $+4,0 \mu_B$ y el otro grupo $23,44e$ y $\mu = -3,47 \mu_B$ (los restantes ocho átomos de Fe en sitios B). Tenemos entonces Fe^{3+} y Fe^{2+} en igual proporción en los sitios B. Esta conclusión es avalada por los corrimientos isoméricos obtenidos: los átomos de Fe con $23,24e$ tienen asociado un IS de 0,53 mm/s, característico de un estado Fe^{3+} y los que tienen carga $23,44e$ $IS = 1,03$ mm/s, asociado a Fe^{2+} . Por lo tanto, la magnetita es una ferrita invertida que la podemos describir por la fórmula $(Fe^{3+})_A[Fe^{2+}Fe^{3+}]_BO_4$. Esta división en dos estados de oxidación es lo que contribuye a la ruptura de la simetría cubica del sitio A y provoca la aparición de un QS en estos sitios. En cuanto a los campos hiperfinos y los desdoblamientos cuadrupolares, también se dividen en dos grupos.

Finalmente, al romper las simetrías y refinar la estructura, aún en la fase cúbica, se abre la banda prohibida en ambos canales de espín (0,43 eV y 2,13 eV en cada canal de espín). La banda prohibida es directa en el punto Γ . La DOS del sistema de baja simetría las presentamos en las figuras 5.5 y 5.6.

Es de resaltar que los parámetros hiperfinos se encuentran en muy buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en experimentos ^{57}Fe -NMR realizados a 4,2 K y cálculos realizados en la fase monoclinica Cc reportados en [Rezníček 2017] tabla VI. Debemos tener en cuenta que en nuestro caso los cálculos se hicieron en la fase cúbica, sólo se removieron las simetrías de la misma, y por eso no encontramos la misma

cantidad de subgrupos de sitios A y subgrupos de sitios B ni se obtiene un acuerdo todo lo bueno que se podría esperar si se calculara en las mismas fases. Sin embargo, el hecho de romper las simetrías del sistema cúbico $Fd-3m$ es suficiente para poder reproducir la transición de Verwey y estudiar el sistema por encima y por debajo de T_V , sin necesidad de acudir a un sistema más complejo como es la fase Cc . Estos cálculos también sirven como un “warning metodológico”: es muy importante en este tipo de sistemas magnéticos tener en cuenta el rol que puedes jugar las simetrías (o las rupturas de las mismas).

Como último comentario, el estado del sistema Fe_3O_4 no es estático. Se produce un salto (*hopping*) electrónico entre los Fe, que hace que la valencia de cada átomo de Fe fluctúe temporalmente entre los estados 2+ y 3+. Esta situación dinámica no la podemos observar en nuestros cálculos DFT. Haciendo una analogía, sólo podemos ver fotogramas de una película.

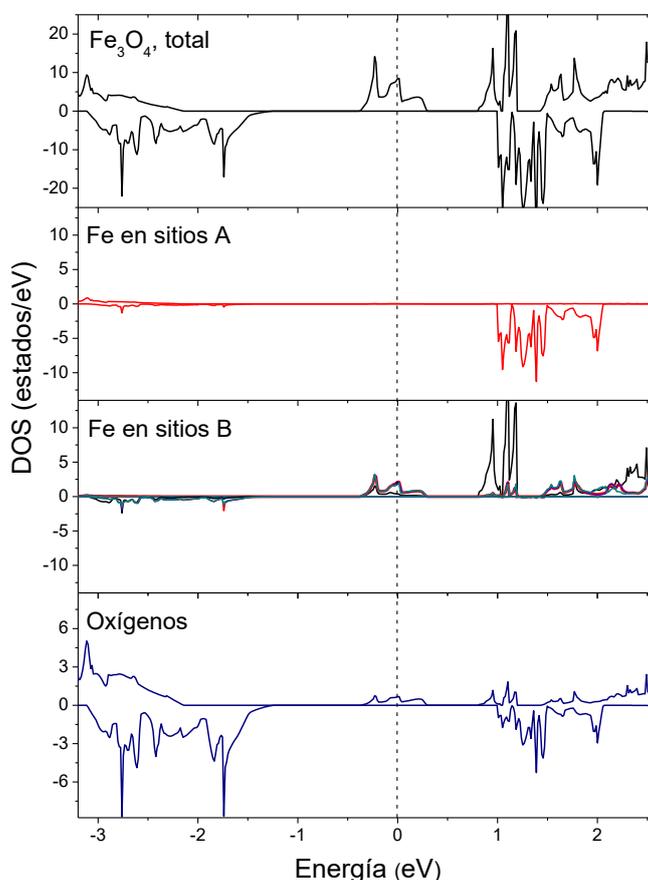


Figura 5.3. Densidades de estados total y parciales de Fe_3O_4 para el caso de la celda de 56 átomos no equivalentes, con los átomos en las posiciones de equilibrio de la celda de tres átomos. Los resultados corresponden a cálculos GGA+ U , $U=5$ eV. La energía está referida al nivel de Fermi, representado por la línea vertical de trazos.

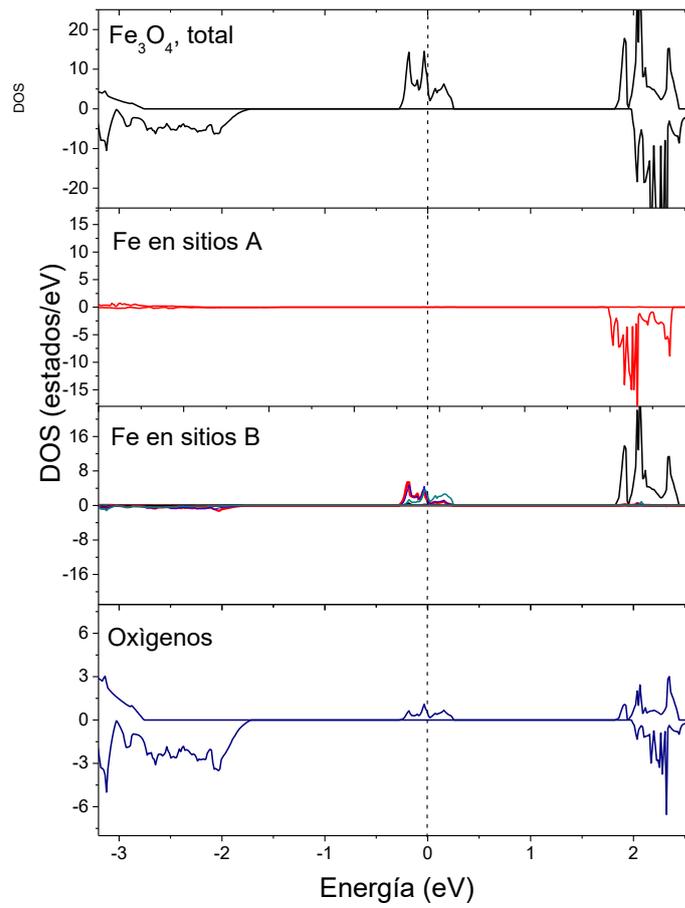


Figura 5.4. Densidades de estados total y parciales de Fe_3O_4 para el caso de la celda de 56 átomos no equivalentes, con los átomos en las posiciones de equilibrio de la celda de tres átomos. Los resultados corresponden a cálculos TB-mBJ. La energía está referida al nivel de Fermi, representado por la línea vertical de trazos.

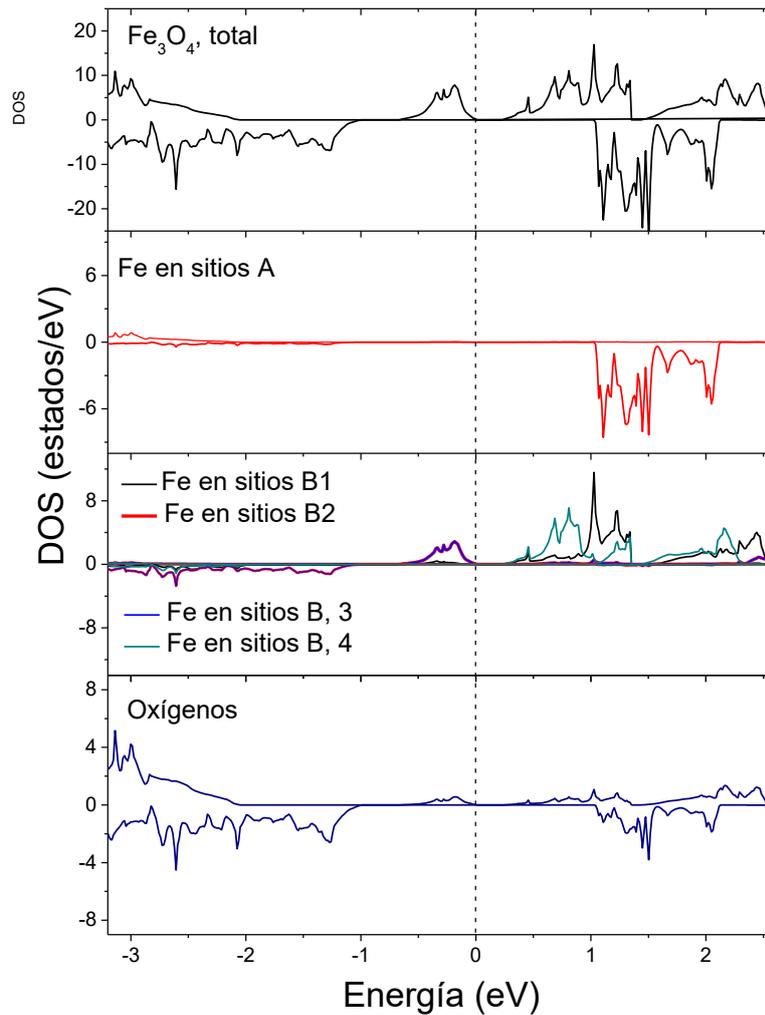


Figura 5.5. Densidades de estados total y parciales de Fe_3O_4 para el caso de la celda de 56 átomos no equivalentes, con los átomos en las posiciones de equilibrio (fuerzas cero). Los resultados corresponden a cálculos GGA+ U , $U=5$ eV. La energía está referida al nivel de Fermi, representado por la línea vertical de trazos.

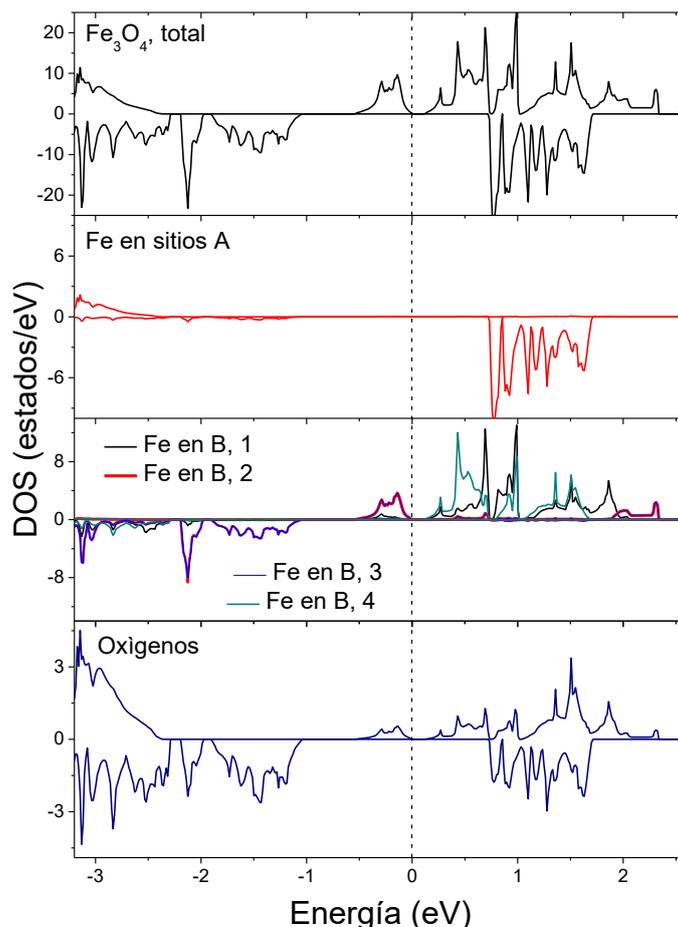


Figura 5.6. Densidades de estados total y parciales de Fe_3O_4 para el caso de la celda de 56 átomos no equivalentes, con los átomos en las posiciones de equilibrio (fuerzas cero). Los resultados corresponden a cálculos TB-mBJ. La energía está referida al nivel de Fermi, representado por la línea vertical de trazos.

5.2. La superficie (001) de Fe_3O_4 .

Las películas delgadas de ferritas tienen mucha importancia tecnológica. En particular, la magnetita, debido a su naturaleza *half-metallic* a altas temperaturas, es un candidato atractivo para aplicaciones en espintrónica y registro magnético. En estas aplicaciones, la morfología de las capas, así como la estructura y composición de la superficie son factores cruciales para su funcionalidad. En este sentido, el conocimiento de la estructura superficial a escala atómica es importante para comprender el comportamiento electrónico y magnético de las películas delgadas de Fe_3O_4 . Sin embargo, hay mucha controversia sobre la terminación y la estructura de la superficie (001) de Fe_3O_4 [Cheng 2005, Kim 1997] y los resultados experimentales no han conducido a una determinación consistente de la disposición atómica de la capa superficial [Noh 2015]. La comprensión de las estructuras superficiales más comunes de la magnetita (la (001) y (111)) es importante debido a sus funciones en las reacciones de adsorción de metales pesados. En este aspecto, la superficie (001) de la magnetita ha sido objeto de estudios espectroscópicos, de difracción y de microscopía de túnel de barrido (STM) durante las últimas dos décadas [Tarrach 1993, Spiridis 2006], así como de cálculos basados en DFT [Noh 2015, Tsuda 2000].

Presentaremos aquí los primeros resultados que hemos obtenido del estudio DFT de las propiedades estructurales y magnéticas de la superficie (001) de Fe_3O_4 . Al igual que en los casos anteriores, la superficie (001) tiene dos terminaciones (figura 5.7): una terminación que expone sitios A (ocupados por Fe^{3+} , que denotaremos 2Fe^{3+}) y una terminación que expone sitios B y átomos de oxígeno (dado que en los sitios B tenemos Fe^{2+} y Fe^{3+} , la denotaremos $4\text{O}-2\text{Fe}^{2+}-2\text{Fe}^{3+}-4\text{O}$). También consideramos la terminación que expone sitios B y oxígenos reducida, $4\text{O}-2\text{Fe}^{2+}-2\text{Fe}^{3+}$. Para todos los cálculos empleamos slabs similares a los ya descritos anteriormente: 8,5 Å de espesor de la capa atómica y 10 Å de vacío a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie (001). Un vacío de 20 Å se empleó para cálculos auxiliares.

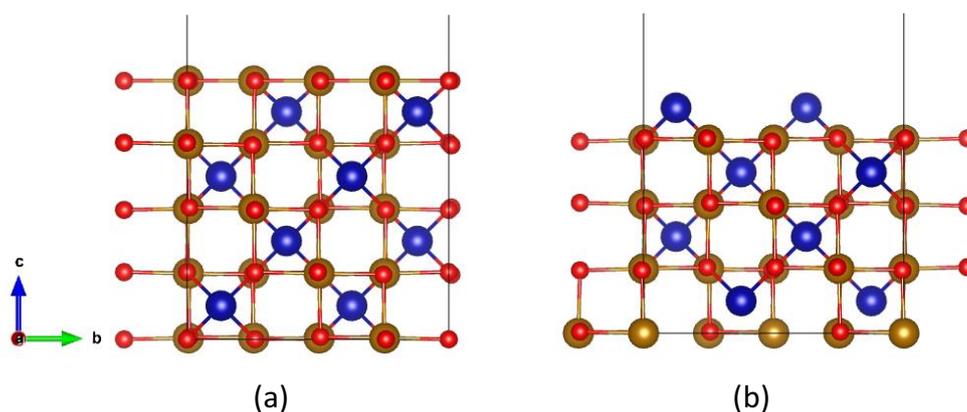


Figura 5.7. Vista lateral de las terminaciones de la superficie (001) de Fe_3O_4 . (a) terminación que expone átomos de oxígeno y sitios B, $4\text{O}-2\text{Fe}^{2+}-2\text{Fe}^{3+}-4\text{O}$. (b) Terminación que expone sitios A, 2Fe^{3+} . Las esferas doradas representan Fe en sitios B, las azules Fe en sitios A y las rojas a los oxígenos.

Las reconstrucciones superficiales son muy similares en magnitud y simetría a las ya descritas para ZnFe_2O_4 y MgFe_2O_4 : en el caso de la terminación 2Fe^{3+} los átomos de Fe en sitios A bajan hacia la capa $4\text{O}-2\text{Fe}^{2+}-2\text{Fe}^{3+}-4\text{O}$ subsuperficial, mientras que en el caso de la terminación $4\text{O}-2\text{Fe}^{2+}-2\text{Fe}^{3+}-4\text{O}$ los Fe^{3+} de la capa subsuperficial se mueven hacia la superficie. Luego de computadas las reconstrucciones superficiales evaluamos la energía de formación de cada terminación para hallar la más estable. Para esto, empleamos diferentes referencias (FeO , Fe_2O_3 , Fe metálico, y un Fe en el centro del vacío para el caso del slab de 20 Å). Calculamos la energía de formación también a partir del método de evaluar la energía involucrada en cada parte del proceso de generación de cada terminación. En este caso, por simplicidad, reportaremos sólo las energías obtenidas por este último método, ya que los tres predicen la misma sistemática. Las energías de formación que obtuvimos son 29 meV/Å² (terminación $4\text{O}-2\text{Fe}^{2+}-2\text{Fe}^{3+}-4\text{O}$), 124 meV/Å² (terminación 2Fe^{3+}) y 500 meV/Å² (terminación $4\text{O}-2\text{Fe}^{2+}-2\text{Fe}^{3+}-4\text{O}$ reducida). Nuevamente, la terminación reducida sólo es estable a muy bajas presiones de oxígeno y que la más estable es la que expone Fe^{3+} , Fe^{2+} y oxígenos. Mostramos esta terminación estable en la figura 5.8.

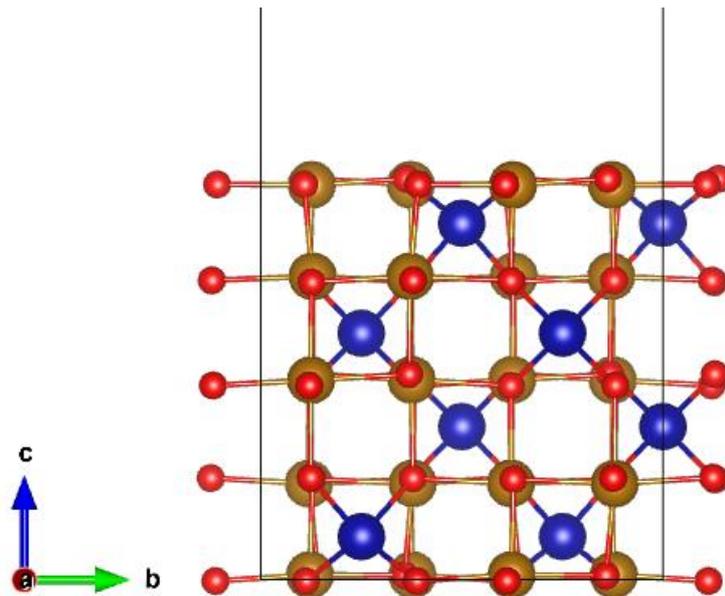


Figura 5.8: terminación $4O-2Fe^{2+}-2Fe^{3+}-O_4$ de la superficie (001) de Fe_3O_4 , la más estable, luego de la reconstrucción superficial.

En el caso de los momentos magnéticos de la terminación $4O-2Fe^{2+}-2Fe^{3+}-O_4$, los átomos de Fe en sitios B en la superficie experimentan un ligero incremento con respecto a los que se encuentran en el interior de la capa atómica del slab o el volumen, de $3,8 \mu_B$ a $4,0 \mu_B$. Los átomos de Fe localizados en sitios A conservan un momento magnético de $3,9 \mu_B$. El momento magnético total de la celda es de $56 \mu_B$. Una situación similar ocurre en el caso de la terminación $2Fe^{3+}$.

En el caso de las propiedades electrónicas, la presencia de la superficie genera importantes cambios en la naturaleza del sistema. Como podemos ver en la figura 5.5 (o la 5.6), el sistema de alta temperatura (el de baja simetría), es un semiconductor con una banda prohibida de 0,4 eV y 2,1 eV para los canales up y dn, respectivamente. En el caso de la terminación $4O-2Fe^{2+}-2Fe^{3+}-O_4$, la banda prohibida para canal up se reduce a 0,1 eV y 1,7 eV (ver figura 5.9). Para la terminación $2Fe^{3+}$ el gap se reduce a 0,5 y 1,1 eV.

El estudio de la superficie de Fe_3O_4 está aún en desarrollo, y se requieren más estudios para obtener más conclusiones.

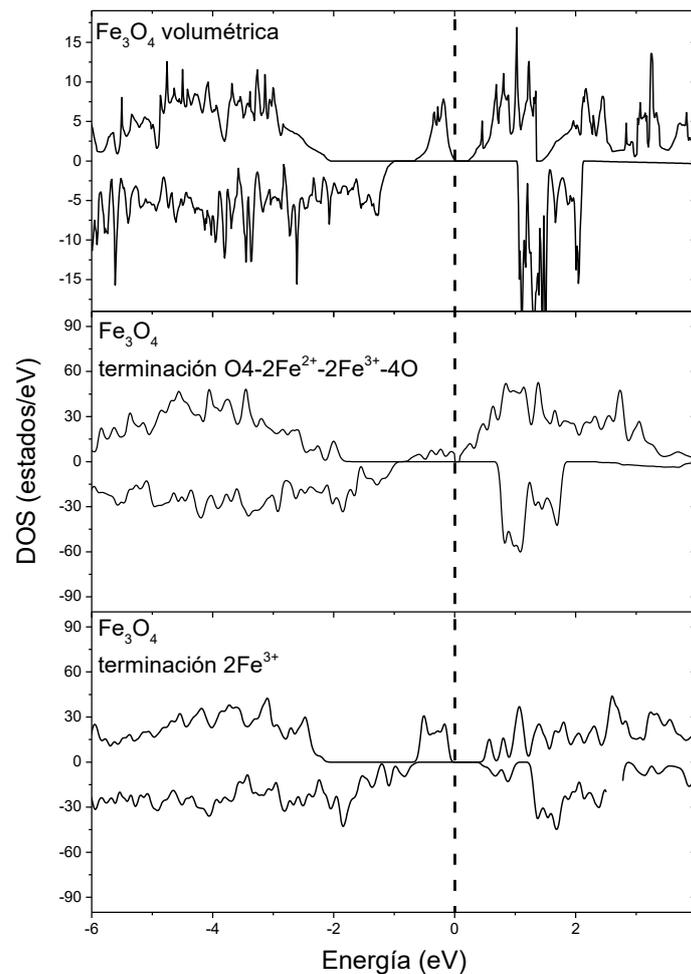


Figura 5.9: Densidad de estados de estados (DOS) para la terminación $4O-2Fe^{2+}-2Fe^{3+}-O_4$ de la superficie (001) de Fe_3O_4 (figura del centro) y $2Fe^{3+}$ (abajo). Para comparar incluimos la DOS de Fe_3O_4 en volumen (arriba).

5.3. Referencias

[Berry 1998] F. J. Berry, S. Skinner, and M. F. Thomas, *J. Phys. Condens. Matter* (1998) 10, 215.

[Brabers 1995] V. A. M. Brabers, in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J. Buschow, Elsevier, Amsterdam, (1995).

[Cheng 2005] C. Cheng. Structure and magnetic properties of the $Fe_3O_4(001)$ surface: Ab initio studies. *Phys. Rev. B* (2005) 71, 052401.

[De Waele 2016] Sam De Waele, Kurt Lejaeghere, Michael Sluydts, and Stefaan Cottenier. Error estimates for density-functional theory predictions of surface energy and work function. *Phys. Rev. B* (2016) 94, 235418.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.235418>

[Dézsi 2008] I. Dézsi, Cs. Fetzter, Á. Gombkőto, I. Szucs, J. Gubicza, and T. Ungár. Phase transition in nanomagnetite. *J. Appl. Phys.* (2008) 103, 104312.

[Evans1969] B. J. Evans and S. S. Hafner. ^{57}Fe Hyperfine Fields in Magnetite (Fe_3O_4). *J. Appl. Phys.* (1969) 40, 1411.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1657696>

[Garcia 2004] J. García and G. Subías. The Verwey transition—a new perspective. *J. Phys. Condens. Matter* (2004) 16, R145.

DOI: [10.1088/0953-8984/16/7/R01](https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/7/R01).

[Honig 1995]. J. M. Honig Analysis of the Verwey transition in magnetite. *J. Alloys Compd.* (1995) 229, 24-39.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01677-5](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01677-5)

[Huang 2004] D. J. Huang, C. F. Chang, H. T. Jeng, G.Y. Guo, H. J. Lin, W. B. Wu, H. C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi and C.T. Chen. Spin and Orbital Magnetic Moments of Fe_3O_4 . *Physical Review Letters*. (2004) 93, 077204.

[Kim 1997] Y.J. Kim, Y. Gao, S.A. Chambers. Selective growth and characterization of pure, epitaxial $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ films by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Surface Science*. (1997) 371, 358-370.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)00999-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)00999-5)

[Lin 2014] C. R. Lin, Y. T. Tseng, S. G. Ovchinnikov, R. D. Ivantsov, I. S. Edelman, A. S. Fedorov, A. A. Kuzubov, D. A. Fedorov, S. S. Starchikov and I. S. Lyubutin. Fe_3S_4 and Fe_3O_4 magnetic nanocrystals: magneto-optical and Mössbauer spectroscopy study. *Materials Research Express*. (2014) 1, 025033.

DOI: [10.1088/2053-1591/1/2/025033](https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/2/025033)

[Lyubutin 2009] I. S. Lyubutin, C. R. Lin, Yu. V. Korzhetskiy, T. V. Dmitrieva, and R. K. Chiang. Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of hematite/magnetite nanocomposites. *Journal of Applied Physics*. (2009) 106, 034311.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3194316>

[María-Hormigos 2023] R. María-Hormigos, C. C. Mayorga-Martinez, T. Kinčl, M. Pumera. Nanostructured Hybrid BioBots for Beer Brewing. *ACS Nano* (2023), 17, 7595–7603.

DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c12677>.

[Mударra Navarro 2019] Study A. M. Mudarra Navarro, A. V. Gil Rebaza, K. L. Salcedo Rodríguez, J. J. Melo Quintero, C. E. Rodríguez Torres, M. Weissmann, L. A. Errico. Structural, Electronic, and Magnetic Properties and Hyperfine Interactions at the Fe Sites of the Spinel TiFe_2O_4 . *Ab Initio, XANES, and Mössbauer J. Phys. Chem. C* (2019), 35, 21694–21703.

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06550>

[Noh 2015] Junghyun Noh, Osman I. Osman, Saadullah G. Aziz, Paul Winget, and Jean-Luc Brédas. Magnetite Fe_3O_4 (111) Surfaces: Impact of Defects on Structure, Stability, and Electronic Properties. *Chem. Mater.* (2015) 27, 5856–5867.

[P. Novák 2000] P. Novák, H. Štěpánková, J. English, J. Kohout, and V. A. M. Brabers. NMR in magnetite below and around the Verwey transition. *Phys. Rev. B* (2000) 61, 1256.

[Rezníček 2017] R. Rezníček, V. Chlan, H. Štěpánková, P. Novák, J. Zukrowski, A. Kozłowski, Z. Kakol, Z. Tarnawski, J. M. Honig. Understanding the Mössbauer spectrum of magnetite below the Verwey transition: Ab initio calculations, simulation, and experiment. *Phys. Rev. B* (2017) 96, 195124.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.195124>

[Rubinstein 1971] M. Rubinstein and D. W. Forester. Phase transition in nanomagnetite. *Solid State Commun.* (1971) 9, 1675.

[Salcedo Rodríguez 2023] K.L. Salcedo Rodríguez, J.J. Melo Quintero, C.E. Rodríguez Torres, L. Errico. Structural, electronic, magnetic and hyperfine properties of Fe_2AlO_4 and FeAl_2O_4 . A DFT study. *Journal of Alloys and Compounds* (2023) 958, 170385.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170385>.

[Smit 1959] J. Smit, P. Wijn. Ferrites. Philips technical library. (1959) 278.

[Spiridis 2006] Spiridis, N.; Barbasz, J.; Łodziana, Z.; Korecki, J. $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ films on Fe (001): Termination and reconstruction of iron-rich surfaces. *Phys Rev. B* (2006) 74, 155423.

[Tarrach 1993] Tarrach, G.; Burgler, D.; Schaub, T.; Wiesendanger, R.; Guntherodt, H.-J. Atomic surface-structure of $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ in different preparation stages studied by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* (1993), 285, 1–14.

[Tsuda 2000] Tsuda, N., Nasu, K., Fujimori, A., & Siratori, K. Electronic conduction in oxides. Springer Science & Business Media. (2000) 94.

[Walz 2002] F. Walz. The Verwey transition - a topical review. *J. Phys. Condens. Matter* (2002) 14, R285.

DOI: [10.1088/0953-8984/14/12/203](https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/12/203)

[Zukrowski 2007] J. Zukrowski, A. Wiechec, R. Zach, W. Tabis, Z. Tarnawski, N.-T. H. Kim-Ngan, Z. Kakol, and A. Kozłowski. AC magnetic susceptibility under pressure and Mössbauer effect studies of the isotropy point tip in magnetite, *J. Alloys Compd.* (2007) 442, 219.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.93.077204](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.077204)

CAPÍTULO 6

Calcogenuros I. Propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de $\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30}$ puro y dopado con Sn. El rol del dopante.

Los calcogenuros son aquellos compuestos en los que el anión es un elemento del grupo VI de la tabla periódica. Aunque en rigor los óxidos pertenecen a este grupo, se suele utilizar el término para los compuestos de azufre (S), selenio (Se) y telurio (Te). Estos materiales son sistemas muy versátiles que pueden encontrar aplicación en diferentes campos tecnológicos tanto en forma volumétrica como cuando se reducen las dimensiones y se presentan en forma de películas delgadas. Entre estas aplicaciones, podemos citar las memorias de cambio de fase (PCM) y materiales termoeléctricos.

Dentro del conjunto de materiales con potencial aplicación en PCMs, el sistema Ge-Sb-Te con la composición $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) ha concentrado buena parte del interés científico. El dopaje controlado de la aleación GST (y de los materiales calcogenuros en general) con impurezas metálicas como Al, Cu, Ag o Sn puede mejorar el rendimiento del material, tal como hemos discutido en la Introducción. Más allá de este sistema, la búsqueda de nuevos materiales y composiciones con propiedades mejoradas respecto a las existentes está en continuo desarrollo. En este marco, materiales con la aleación Te-Sb dopada con Sn presenta características ideales para su aplicación como material base para memorias de cambio de fase.

Un paso necesario y fundamental para diseñar materiales con mejores propiedades para sus aplicaciones es estudiar y conocer la estructura y la geometría de coordinación de los elementos constitutivos de diferentes aleaciones de este tipo y determinar el papel que juegan las impurezas en diferentes propiedades estructurales y electrónicas de las mismas. Veremos en este capítulo como la aplicación conjunta de diferentes técnicas experimentales como la Espectroscopía Mössbauer con ^{119}Sn como sonda, la Espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX) y resistometría, en combinación con cálculos de primeros principios basados en DFT, nos permitirá caracterizar la estructura de la aleación $\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30}$ tanto pura como dopada con Sn, determinar las distorsiones estructurales inducidas por el dopante y caracterizar la estructura electrónica del sistema. Nuevamente resaltamos que en este capítulo (y el siguiente) nos centraremos en los resultados teóricos, limitando los experimentales a los necesarios para comparar y dar sustento a las predicciones de nuestros cálculos. La descripción detallada de la metodología experimental, los resultados y su discusión detallada se pueden encontrar en las referencias [Bilovol 2019, Bilovol 2020].

6.1. El Sistema $\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30}$.

Basados en los resultados de DRX obtenidos en muestras en forma de polvos [Bilovol, 2019] y películas delgadas [Bilovol 2020] hemos descrito la estructura cristalina de la aleación $\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30}$ dos estructuras cristalinas a fin de tener en cuenta una posible transición de fase estructural inducida por el dopaje con Sn. Una estructura puede ser descrita por el grupo espacial trigonal $P-3m1$ y la segunda por un grupo espacial monoclinico $C2/m$ (un subgrupo de $P-3m1$). Ambas estructuras se caracterizan por presentar cinco sitios cristalográficos no equivalentes, tres para los Sb que

denotaremos Sb1 (2d), Sb2 (2d) y Sb3(2c) y dos para los Te: Te1 (1a) y Te2 (2d). Este detalle referido al número de sitios cristalográficos será de relevancia cuando estudiemos el sistema dopado con Sn.

El ajuste mediante refinamiento Rietveld de los espectros de DRX de las muestras en forma de polvos sin dopar considerando como modelos tanto las estructuras $C2/m$ como la $P-3m1$ muestran que el menor valor de R y los menores residuos se obtienen para el caso de la estructura trigonal descrita por el grupo espacial $P-3m1$. Para esta estructura se obtuvo $a=4,2832(5)$ Å, $b=4,2832(5)$ Å, $c=17,618(2)$ Å y $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Resultados muy similares ($a=4,282$ Å, $b=4,282$ Å, $c=17,314$ Å) se obtienen en el caso de muestras en forma de películas delgadas. Las posiciones atómicas y el factor de ocupación de sitios se reportan en la Tabla 6.1. Notemos que la ocupación obtenida para los dos sitios Te es 0,857, consistente con la estequiometría de nuestra muestra en la cual sólo el 30% de los átomos son Te y no es el 33,3% como en Sb_2Te .

	Sitio	x	y	z	ocupación
Te	1a	0,0000	0,0000	0,0000	0,857(3)
Te2	2d	0,3333	0,6666	0,2097(5)	0,857(3)
Sb1	2d	0,3333	0,6666	0,8865(5)	1,000(3)
Sb2	2d	0,3333	0,6666	0,5663(5)	1,000(3)
Sb3	2c	0,0000	0,0000	0,3469(5)	1,000(3)

Tabla 6.1. Posiciones atómicas y el factor de ocupación de sitios para la aleación $Sb_{0,70}Te_{0,30}$ pura obtenidos del ajuste Rietveld de los espectros de DRX.

Desde el punto de vista teórico, hemos calculado la estructura de equilibrio de la aleación $Sb_{0,70}Te_{0,30}$ mediante el método PP-PW en su implementación QE, realizando cálculos de relajación de celda variable, metodología en la cual los parámetros de red, ángulos y las posiciones atómicas se refinan simultáneamente hasta que las fuerzas interatómicas y la presión interna estén por debajo de un criterio de tolerancia (fuerzas menores a 0,025 eV/Å y presión menor a 0,1 kbar en nuestro estudio). Los resultados obtenidos muestran que la fase de equilibrio obtenida de los cálculos es la $P-3m1$ con parámetros de red $a^{DFT}=4,367$ Å, $b^{DFT}=4,367$ Å y $c^{DFT}=17,882$ Å y $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Podemos concluir de la comparación experimento-teoría que existe un buen acuerdo para la estructura de equilibrio de $Sb_{0,70}Te_{0,30}$. Las diferencias relativas en los parámetros de red son de del orden del 2% y aproximadamente 4% en el volumen de la celda unitaria, un acuerdo típico para los cálculos DFT en el marco de GGA. Adicionalmente, las estructuras $C2/m$ y $P-3m1$ predichas por QE se calcularon mediante FP-LAPW+LO. En este caso no se hicieron refinamientos estructurales, simplemente se realizaron cálculos autoconsistentes con las estructuras predichas por el método PP-PW y se determinó la energía de cada una. En perfecto acuerdo con los cálculos PP-PW, FP-LAPW+LO predice que la estructura $P-3m1$ de $Sb_{0,70}Te_{0,30}$ es la de menor energía.

Para verificar si los resultados teóricos obtenidos para la aleación $Sb_{0,70}Te_{0,30}$ son correctos, además de la comparación con DRX, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía Raman analizados a la luz de cálculos DFT, tal como veremos en la siguiente sección.

6.2. Propiedades vibracionales de $\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30}$. Espectroscopía Raman y DFPT.

Los experimentos de espectroscopía Raman en películas delgadas de $\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30}$ fueron realizados por el grupo del Dr. V. Bilovol (Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Laboratorio de Sólidos Amorfos). El detalle de los mismos se puede encontrar en la referencia [Bilovol 2020], aquí nos centraremos en los resultados más importantes y en la comparación con los cálculos DFT.

Las primeras medidas Raman se realizaron sobre las películas tal como se depositaron, sin ningún tipo de tratamiento térmico. Estas películas presentan un estado amorfo que es removido por recocidos térmicos realizados en vacío en el rango de temperaturas 300-650 K a 5 K/minuto. El espectro Raman de las películas amorfas tal como se depositaron consiste en un pico ancho a 144-145 cm^{-1} , frecuencia que es independiente de la composición de la muestra (dopada con Sn o no dopada). El ancho a la altura media del pico es de unos $36 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Este modo Raman observado está relacionado con la vibración de enlaces Sb-Te amorfos [Wang 2013] y el ancho del pico con el desorden presente en las películas amorfas [Hakeem 2018]. Después del tratamiento térmico, el pico ancho se divide en cinco modos Raman bien definidos, resultado consistente con la cristalización de las películas observada mediante XRD. Estos modos para el caso de $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ puro corresponden a frecuencias de 98,1; 110,1; 127,4; 141,1 y 158,4 cm^{-1} (ver tabla 6.2). Discutiremos entonces la asignación de estos modos a la luz de los cálculos DFPT para el caso del sistema puro.

Concentración de Sn	Modo 1	Modo 2	Modo 3	Modo 4	Modo 5
0,00	98,1	110,1	127,4	141,1	158,4
0,25	96,9	109,1	124,8	139,3	156,3
0,50	96,5	108,3	124,9	139,7	156,2
0,75	94,8	107,9	119,9	134,5	152,3

Tabla 6.2. Resultados de los ajustes a los espectros Raman para el caso de los espectros obtenidos en películas delgadas tratadas térmicamente (cristalinas).

Los cálculos DFPT del espectro de fonones en el punto Γ se realizaron considerando tanto la estructura cristalina $P-3m1$ como la $C2/m$ para describir la aleación $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ pura. Para el caso de la estructura cristalina $C2/m$, hemos encontrado valores imaginarios para las frecuencias fonónicas, mientras que para la estructura cristalina $P-3m1$ todas las frecuencias son positivas. Este resultado indica que la estructura cristalina $C2/m$ no es la estable para el caso del sistema $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ no dopado, en perfecto acuerdo con los resultados antes discutidos para las energías de formación. Para el caso de la estructura $P-3m1$, y en acuerdo a la teoría de grupos, hemos obtenido dieciocho fonones diferentes, siendo la representación Γ en el punto de la primera zona de Brillouin $\Gamma = 4A_{1g} + 5A_{2u} + 5E_u + 4E_g$. Uno de los modos A_{2u} y uno de los E_u son los modos acústicos. Los restantes, los modos ópticos, se pueden dividir modos activos infrarrojo (I) $4A_{2u} + 4E_u$ y Raman (R) $4A_{1g} + 4E_g$. En la Tabla 6.3. presentamos las frecuencias obtenidas para cada uno de los 18 fonones predichos por DFPT.

De los cinco modos Raman observados experimentalmente, cuatro pueden correlacionarse vía los cálculos DFPT con los modos vibracionales de $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ (ver Tablas 6.2 y 6.3). Estos son los modos de frecuencia 98,1, 127,4, 141,1 y 158,4 cm^{-1} , que se pueden asignar con las frecuencias predichas de 104,2 cm^{-1} (E_g), 133,2 cm^{-1} (E_g),

155,8 cm^{-1} (A_{1g}) y 161,0 cm^{-1} (A_{1g}). Los restantes cuatro modos Raman predichos tienen frecuencias menores a 62 cm^{-1} , que están por debajo del límite inferior de detección.

El quinto modo observado en los experimentos (y no asignado a $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$) es el de frecuencia 110,1 cm^{-1} . Este modo puede asociarse con el modo A_1 de Te, lo que sugiere un exceso de Te en la muestra. Se puede ver en la tabla 6.2 que este modo es el menos afectado por la incorporación de Sn, lo que apoya la hipótesis de que este modo no es inherente a las muestras estudiadas sino a un exceso de Te. En cuanto a la influencia del dopante Sn en los otros modos, todos ellos se mueven a frecuencias más bajas a medida que aumenta la concentración de Sn. Esto es consistente con las distorsiones estructurales inducidas por el dopante y un debilitamiento de los enlaces [Bilovol 2019]. El ablandamiento de los modos por la incorporación de Sn puede asociarse a una inestabilidad mecánica de la estructura cristalina de $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ cuando se incorpora Sn en altas concentraciones [Errandonea 2013]. Esto es consistente con la formación de una estructura en capas romboédrica (grupo espacial $R-3m$) cuando se incorpora más de 10% de Sn en $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ [Schneider 2012].

Concluimos entonces que los experimentos Raman confirman que la fase estable de $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ es la $P-3m1$ y que existe un muy buen acuerdo teoría experimento.

Simetría	frecuencias, cm^{-1}				
E_u	1,8 (I)	22,0 (I)	76,6 (I)	95,2 (I)	145,6 (I)
A_{2u}	3,4 (I)	30,0 (I)	106,8 (I)	140,5 (I)	163,2 (I)
E_g	37,3 (R)	44,9 (R)	104,2 (R)	133,2 (R)	
A_{1u}	49,5 (R)	61,2 (R)	155,8 (R)	161,0 (R)	

Tabla 6.3. Modos vibracionales calculadas usando DFPT para la estructura cristalina $P-3m1$ de $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$. Destacamos en negrita los fonones medidos en los experimentos.

I: infrarrojo, R: Raman

Los cálculos, además de dar sustento a la asignación de los modos observados, nos permiten obtener información sobre los movimientos atómicos asociados a cada modo vibracional. En la Fig. 6.1. mostramos las componentes principales de los vectores propios de los desplazamientos atómicos para cada fonón de los modos Raman predichos para $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ con la estructura $P-3m1$. En esta figura la longitud de las flechas es proporcional a la magnitud del desplazamiento. El modo de 161,0 cm^{-1} está asociado con un fuerte desplazamiento de los átomos Sb2 y Sb3 en sentidos opuestos y casi paralelo al eje c de la estructura. El modo de 155,8 cm^{-1} se corresponde principalmente con el desplazamiento de los átomos Sb1 y Te2 con sentidos opuestos y dirección aproximadamente paralela al eje c . El modo de 133,2 cm^{-1} está relacionado con el desplazamiento de los átomos Sb2 y Sb3 en sentidos opuestos y perpendiculares al eje c . Finalmente, el modo de 104,2 cm^{-1} se corresponde al desplazamiento de los átomos Sb1 y Te2 perpendicular al eje c y en direcciones opuestas. Notemos que las vibraciones en el plano (aquellas perpendiculares al eje c) corresponden a los modos de menor frecuencia. Esto es consistente con el hecho que el cristal presenta una estructura de capas apiladas a lo largo de la dirección c , por lo cual las vibraciones en el plano $a-b$ requieren menos energía que las vibraciones fuera del plano.

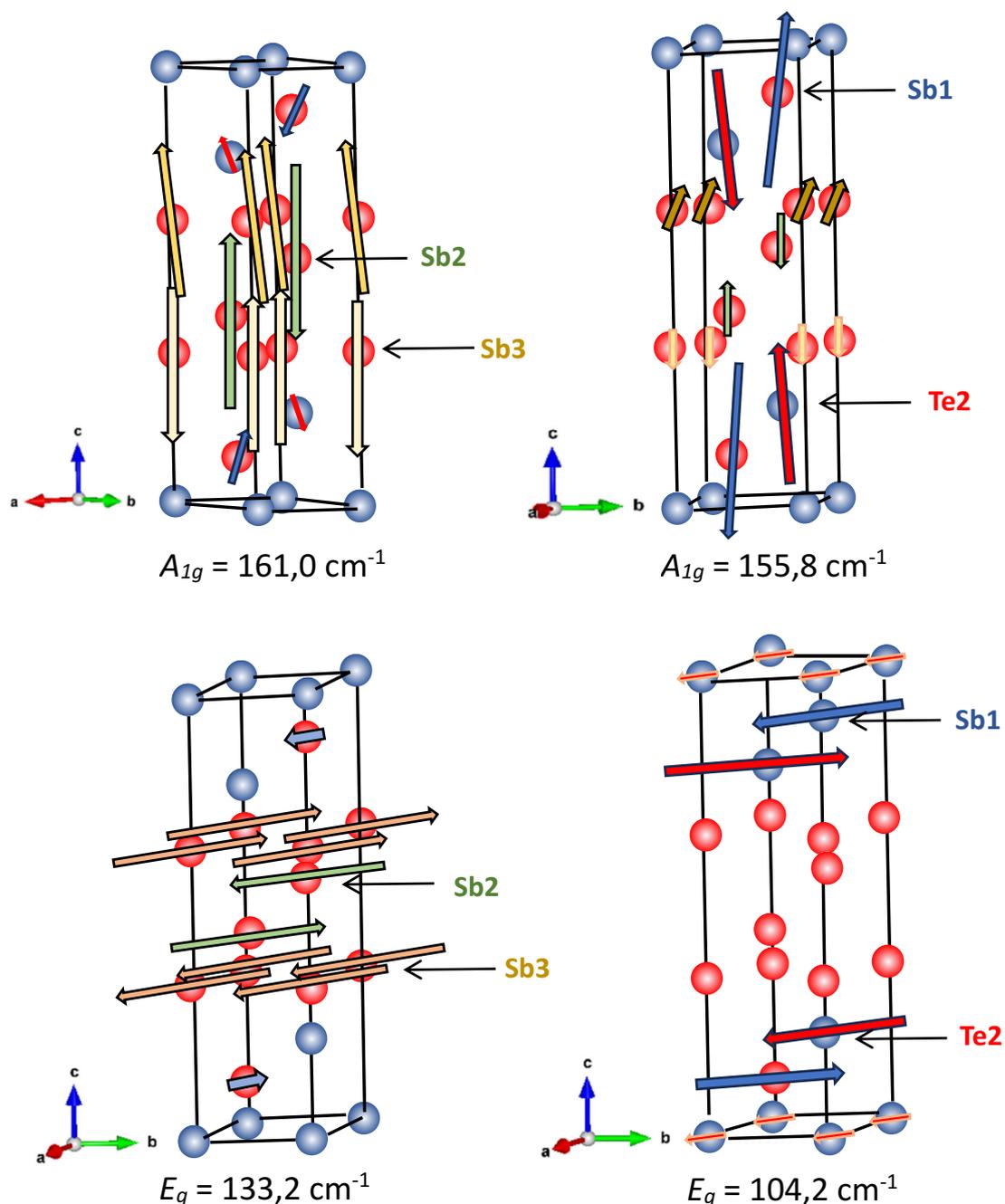


Figura 6.1. Esquema fonónico de los modos Raman activos para la celda unitaria de $Sb_{0.7}Te_{0.3}$ con simetría $P-3m1$. Las esferas azules y rojas representan a los átomos de Te y Sb, respectivamente.

6.3. El Sistema Dopado, $(Sb_{0.7}Te_{0.3})_{100-x}Sn_x$ ($x=0; 2,5; 5,0; 7,5$). Sitios de Sustitución y Propiedades Estructurales.

El segundo paso de nuestro estudio es determinar el rol que juega el dopante Sn en las diferentes propiedades estructurales y electrónicas del sistema $Sb_{0.7}Te_{0.3}$. A fin de desarrollar los cálculos en función de la concentración de Sn, con valores de x comparables a los experimentales hemos empleado el método de supercelda y las superceldas de $Sb_{0.7}Te_{0.3}$ descritas en el capítulo 2. Nuevamente, hemos considerado las estructuras $P-3m1$ y $C2/m$. En el primer caso, consideramos superceldas de dimensiones $4a \times 3b \times 1c$, $3a \times 2b \times 1c$ y $2a \times 2b \times 1c$, lo que permite simular (al reemplazar

alternativamente un átomo Sb1, Sb2, Sb3, Te1 o Te2 por un Sn) concentraciones de Sn de 2,78; 5,56 y 8,33 at. %, muy próximas a las estudiadas experimentalmente (2,5; 5 y 7,5). En el caso de la estructura $C2/m$, consideramos superceldas de dimensiones $2ax1bx3c$, $1ax1bx3c$ y $1ax1bx2c$ para obtener las mismas concentraciones x de Sn. La metodología consistió en, para cada sustitución y cada concentración de Sn, partir de la estructura $P-3m1$ y realizar (mediante el método PP-PW) un procedimiento de relajación de celda variable para encontrar la estructura de equilibrio en cada caso.

El primer problema a resolver consiste en determinar cuál es el sitio que sustituye preferencialmente el Sn. Para esto, como ya mencionamos, se sustituyó alternativamente un átomo de Sb1, Sb2, Sb3, Te1 o Te2 y se obtuvo la estructura de equilibrio. A partir de la energía de cada sistema calculamos la energía de sustitución (Φ) dada por [Bilovol 2019]:

$$E_{sustitución} = E(SC) - [nE(Sb_{0,7}Te_{0,3}) + E(Sn) - E(i)] \quad (6.1)$$

Aquí $E(SC)$ es la energía de la supercelda que contiene un dopante Sn en un sitio i (i representa un sitio Sb1, Sb2, Sb3, Te1 o Te2), $nE(Sb_{0,7}Te_{0,3})$ es la energía de $Sb_{0,7}Te_{0,3}$, n es el número de celdas unidad de $Sb_{0,7}Te_{0,3}$ contenidas en la supercelda, $E(Sn)$ es la energía de un átomo de Sn aislado y $E(i)$ la energía de un átomo aislado de Sb o Te. Estas energías atómicas se obtuvieron a partir de Sn, Sb y Te metálico. De la tabla 6.4 podemos concluir que el dopante Sn prefiere reemplazar a los Sb tipo 1 (Sb1). Por este motivo, de aquí en más analizaremos sólo los resultados obtenidos para las superceldas en las cuales el Sn reemplaza átomos tipo Sb1.

Sustitución	Sitio	$E_{sustitución}$ (meV)
Sn→Sb	Sb1	-133,3
	Sb2	+413,8
	Sb3	+400,2
Sn→Te	Te1	+925,2
	Te2	+645,5

Tabla 6.4. Energía de sustitución para los casos en que el Sn reemplaza a cada tipo de átomo Sb (Sn→Sb) o Te (Sn→Te).

Independientemente de la concentración de Sn, los cálculos muestran que el dopante induce una deformación estructural que lleva a los sistemas $(Sb_{0,7}Te_{0,3})_{100-x}Sn_x$ de la estructura $P-3m1$ (la correspondiente al Sistema $Sb_{0,7}Te_{0,3}$, el sistema puro, $x=0$) a la estructura monoclinica, que es una distorsión de la estructura trigonal $P-3m1$. A esta transición la podemos denotar $P-3m1 \rightarrow C2/m$. Presentamos los resultados para las propiedades estructurales para cada concentración x de Sn en la tabla 6.5. En esta tabla presentamos también, para comparar los resultados, los parámetros de red de equilibrio de $Sb_{0,7}Te_{0,3}$ con la estructura $C2/m$ (caso que no corresponde al de menor energía, como ya hemos discutido). Como último comentario, las estructuras de menor energía para las fases $P-3m1 \rightarrow C2/m$ se estudiaron con FP-LAPW+LO para cada concentración x . Nuevamente, sólo se estudiaron las estructuras de menor energía predichas por el método PP-PW, sin posteriores refinamientos estructurales. FP-LAPW+LO también predice que, para cada concentración de Sn estudiada, la estructura de menor equilibrio es la $C2/m$, dando sustento a la transición inducida por dopaje $P-3m1 \rightarrow C2/m$.

x (at. %)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	B (°)	γ (°)
0,00	7,619	4,399	17,471	90,00	90,00	90,00
2,5	7,702	4,385	17,847	90,00	90,17	90,00
5,0	7,575	4,371	17,849	90,00	90,18	90,00
7,5	7,567	4,369	17,853	90,00	90,18	90,00

Tabla 6.5. parámetros de red y ángulos de la fase $C2/m$ de $(Sb_{0,7}Te_{0,3})_{100-x}Sn_x$ para las concentraciones x de Sn estudiadas predichos por DFT. Para el caso $x=0$ (sistema puro) los resultados también corresponden a la fase $C2/m$, que no es la de menor energía para este sistema puro.

Podemos ahora comparar nuestras predicciones DFT con los resultados experimentales. De los espectros de DRX de las diferentes muestras $(Sb_{0,7}Te_{0,3})_{100-x}Sn_x$ se observa que el dopaje gradual con Sn induce un desplazamiento de las posiciones de algunos de los picos y un ensanchamiento de los mismos. Estas son evidencias claras de las distorsiones estructurales inducidas en la celda de $Sb_{0,7}Te_{0,3}$ por el dopante Sn. Además, los cambios son más pronunciados al incrementarse la concentración de Sn de lo que podemos inferir que las distorsiones estructurales se vuelven más grandes con el incremento de la concentración de Sn [Bilovol 2019].

Desde el punto de vista del análisis numérico, los ajustes a los espectros de DRX con la fase trigonal $P-3m1$ no resultan satisfactorios. Por el contrario, el ajuste asumiendo una estructura monoclinica $C2/m$ permite indexar todos los picos de Bragg observados para todas las concentraciones de Sn, indicando que la estructura cristalina propuesta es un modelo plausible para $Sb_{0,7}Te_{0,3}$ dopado con Sn. Comparando las Tablas 6.5 y 6.6. podemos ver que los resultados obtenidos del ajuste Rietveld son consistentes con los obtenidos en los cálculos DFT, siendo las diferencias relativas entre los parámetros de red predichos por DFT y los obtenidos experimentalmente menores al 2% [Errandonea 2015, Cazorla 2014]. Resultados experimentales obtenidos en películas delgadas de $(Sb_{0,7}Te_{0,3})_{100-x}Sn_x$ también dan sustento a nuestras predicciones DFT [Bilovol 2020].

x (at. %)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	B (°)	γ (°)
2,78	7,4201(8)	4,2881(5)	17,581(2)	90	90,08(1)	90
5,56	7,4234(8)	4,2974(5)	17,509(2)	90	90,11(1)	90
8,33	7,4276(8)	4,3076(5)	17,414(2)	90	90,14(1)	90

Tabla 6.6. parámetros de red y ángulos de $(Sb_{0,7}Te_{0,3})_{100-x}Sn_x$ en fase $C2/m$ obtenidos del ajuste Rietveld de los espectros de DRX para las concentraciones de Sn estudiadas.

6.4. Propiedades hiperfinas en sitios Sn de $(Sb_{0,7}Te_{0,3})_{100-x}Sn_x$ ($x=0$; 2,5; 5,0; 7,5).

Al igual que antes usamos los resultados de espectroscopía Raman para dar sustento a las predicciones DFT para el sistema $Sb_{0,7}Te_{0,3}$, para el caso del sistema dopado con diferentes concentraciones de Sn podemos apelar a la espectroscopía Mössbauer. Esta técnica es particularmente adecuada para el estudio del entorno electrónico local en sitios Sn ya que uno de los isótopos de este elemento, el ^{119}Sn , es una de las sondas más adecuadas y más comúnmente empleada (luego del ^{57}Fe) en este tipo de experimentos. Esta técnica nos permite obtener el corrimiento isomérico (IS), observable que contiene información sobre el estado químico del átomo sonda y el

desdoblamiento cuadrupolar (*QS*), que es una huella dactilar de la simetría de carga en el entorno subnanoscópico del núcleo sonda. Los espectros Mössbauer obtenidos consisten, independientemente de la concentración de Sn, en un único pico [Bilovol 2019] o, alternativamente, un doblete no resuelto. Para el ajuste de los espectros experimentales consideramos dos modelos:

- i) Un único entorno para el Sn con alta simetría.
- ii) Un único sitio para el Sn pero asumiendo un doblete caracterizado por un gradiente de campo eléctrico muy bajo.

Ambos modelos describen esencialmente bien los datos experimentales. Del ajuste a los mismos se obtuvo un *IS* del orden de 3,4 mm/s relativo a la referencia (SnO₂), valor independiente de la concentración de Sn (dentro del error experimental). Este valor del *IS* indica que el Sn está en un estado 2+ en todas muestras en estudio [Sheny 1978, Concas 1992, Lippens 1999]. El desdoblamiento cuadrupolar obtenido del segundo modelo es relativamente bajo, 2/5 del ancho de línea natural de Sn (0,626 mm/s), es decir del orden de 0,25 mm/s (para el caso del primer modelo, el *QS* es nulo). En consecuencia, el Sn debe estar situado en un sitio cuyo entorno local tiene una muy baja distorsión (muy simétrico). Estos resultados para el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar se reportan en la tabla 6.7.

Los parámetros hiperfinos fueron calculados mediante DFT a partir de la densidad electrónica para cada concentración tal como se describió en el capítulo 2 mediante FP-LAPW+LO. Dado que este método no realiza ningún tipo de aproximación de forma para el potencial es particularmente adecuado para el cálculo de propiedades hiperfinas que dependen muy sensiblemente de pequeños detalles de la estructura electrónica en la vecindad próxima (a nivel subnanoscópico) del núcleo-sonda. Presentamos los resultados para los parámetros hiperfinos en función de la concentración de Sn en la tabla 6.7. En estos cálculos hemos considerado la estructura monoclinica *C2/m* para la aleación (Sb_{0,7}Te_{0,3})_{100-x}Sn_x y que el Sn se localiza en el sitio Sb1. Como podemos ver existe un excelente acuerdo teoría-experimento. Además, los resultados experimentales y los teóricos siguen la misma tendencia con el incremento en la concentración de Sn. Las diferencias en el corrimiento isomérico pueden atribuirse al hecho que los cálculos corresponden a 0 K y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (300 K). Si se considera la estructura trigonal *P-3m1* u otra ocupación de sitios en el caso de la estructura *C2/m* no se obtiene un acuerdo tan bueno como el presentado en la tabla 6.7. Dada la sensibilidad de los parámetros hiperfinos a los detalles finos de la estructura electrónica en el entorno local de la sonda Sn, este acuerdo teoría experimento confirma tanto la estructura del sistema (Sb_{0,7}Te_{0,3})_{100-x}Sn_x como la localización del Sn.

x (at. %)	Experimental		FP-LAPW+LO	
	IS (mm/s)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)
2,5	3,406	0 – modelo i 0,25 - modelo ii	3,20	0,12
5,0	3,430		3,30	0,03
7,5	3,429		3,30	0.01

Tabla 6.7. Comparación de los resultados experimentales, obtenidos por espectroscopía Mössbauer empleando ^{119}Sn como sonda y los cálculos FP-LAPW+LO considerando la estructura $C2/m$ y que el Sn se localiza en sitios Sb1.

6.5. Estructura electrónica y banda prohibida.

Para concluir nuestro estudio, estudiaremos la estructura electrónica de $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ y los cambios que induce la presencia del dopante en la misma. Medidas de la resistencia eléctrica de las muestras [Bilovol 2020] mientras se las calienta de temperatura ambiente a 650 K revelan una fuerte caída en la resistividad. Este cambio en la naturaleza eléctrica tanto de $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ como de $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$ se asocia a la transición amorfo-cristalina. El cambio en la resistividad de las muestras fue detectado en un rango de temperatura estrecho. Además, la temperatura de transición (T_T) amorfo-cristalina aumenta con la incorporación de Sn ($T_T = 386(2)$, $403(2)$, $410(2)$ y $413(2)$ para $x=0$; $0,25$; $0,50$ y $0,75$, respectivamente).

De las medidas de la resistividad en función de T también es posible determinar la energía de activación de la aleación. En el caso de la fase amorfa, se observa que la concentración de Sn no afecta a esta energía, que se encuentra en el orden de $0,30$ eV. Para el caso de calcogenuros en estado amorfo se ha establecido la regla “el ancho de la banda prohibida es aproximadamente dos veces la energía de activación”. Basados en esta regla podemos establecer una banda prohibida del orden de $0,6$ eV para la fase amorfa de $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$ independiente de la concentración de Sn. La energía de activación para el caso de la fase cristalina es del orden de $0,1$ eV, también independiente de la concentración de Sn. Aquí no tenemos una regla para relacionar el ancho de la banda prohibida con la energía de activación, por lo cual sólo podemos afirmar que el sistema presenta naturaleza semiconductor.

Luego de estos comentarios sobre los resultados experimentales obtenidos para $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$ podemos pasar a los resultados teóricos. Para analizar los cambios inducidos por las impurezas Sn en la estructura electrónica del sistema en primer lugar calculamos la densidad de estados (DOS) del compuesto puro. Para lograr una buena descripción del sistema hemos realizado cálculos con el potencial de correlación e intercambio de TB-mBJ, además de GGA. Ambos cálculos predicen una banda prohibida directa de aproximadamente $0,08$ - $0,1$ eV. En la Figura 6.2 presentamos la DOS proyectado sobre los átomos Sb y Te. La DOS se compone de una banda estrecha localizada entre 9 y 10 eV por debajo del nivel de Fermi (ajustado a 0 eV) compuesta principalmente por estados Sb-5s y Te-5s. La banda de valencia se localiza en el rango de energías $-6,0$ a $0,0$ eV y tiene principalmente carácter Sb-5p y Te-5p. La banda de conducción es una combinación de orbitales Sb-5p y Te-5p principalmente.

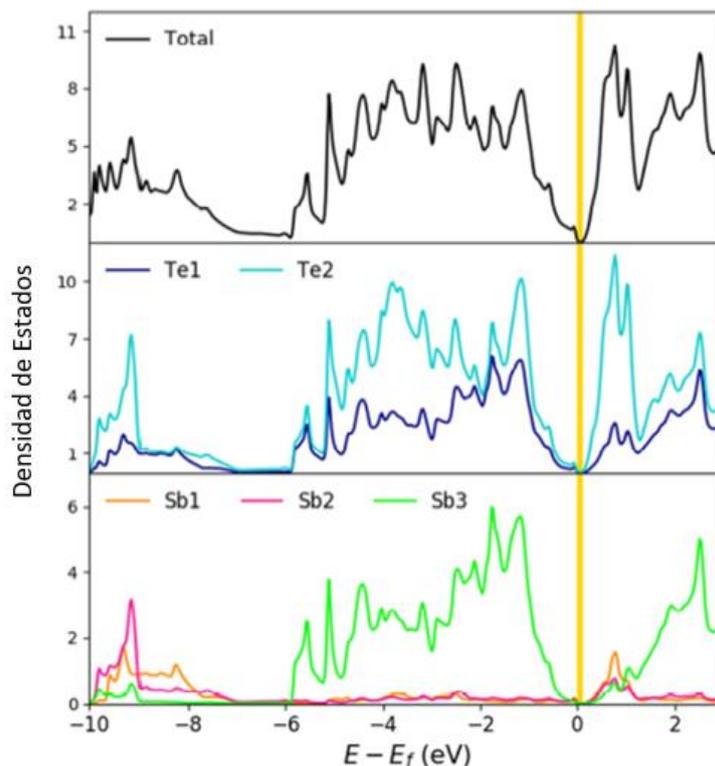


Figura 6.2. Densidad de estados (DOS) para el compuesto $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ y las contribuciones de los átomos Sb (Sb1, Sb2 y Sb3) y Te (Te1 y Te2). La banda prohibida del sistema se representa con una barra amarilla para una mejor visualización.

Caracterizado el sistema puro, podemos centrarnos en el estudio de la estructura electrónica de los compuestos $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$ con la estructura $C2/m$ y asumiendo que los dopantes Sn sustituyen a los átomos Sb1. En este punto debemos discutir un punto crucial en el cálculo de la estructura electrónica de un sistema semiconductor dopado: el estado de carga de la impureza [Errico 2003]. Basándonos en un análisis de Bader [Bader 1994], encontramos que la carga en las esferas atómicas de los átomos de Sb y Sn son $47,77e$ y $48,21e$, respectivamente. En el marco de un modelo iónico puro, esto corresponde a átomos de Sn y Sb que actúan con estados de oxidación $2+$ y $3+$. Este resultado es independiente de la concentración de Sn. Cuando un Sn^{2+} reemplaza a un Sb^{3+} en la supercelda, el sistema resultante es metálico debido a la falta de un electrón necesario para llenar la banda de valencia (ver Figura 6.3, para el caso de una concentración de Sn de 5,56 at.%. Se han obtenido resultados similares para concentraciones de 2,78 y 8,33 at.% Sn). La comparación de las figuras 6.2 y 6.3 muestra que los niveles Sn-5s forman una banda en el rango de energías de -8 a -6 eV. Estos estados s del Sn se hibridan con los niveles 5p del Te y del Sb que forman la banda de valencia y un estado de impureza aceptor en la parte superior de la banda de valencia (ver ampliación de la región del nivel de Fermi en la Figura 6.3). Estos estados de impureza están localizados espacialmente en el Sn y en sus primeros vecinos.

De la figura 6.3. queda claro que el nivel de impureza introducido por el Sn en el nivel de Fermi está parcialmente ocupado, por lo cual el sistema $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$ presenta un carácter metálico para todos los valores de x . La pregunta que surge aquí y que debemos responder es si el sistema real que pretendemos describir proporciona el electrón faltante para llenar el nivel de impureza aceptor través de defectos o por un efecto térmico. En el marco de un modelo de banda rígida, si llenamos el nivel de

impureza aceptor, el sistema recupera la naturaleza semiconductor obtenida en los experimentos descritos al comienzo de esta sección y en la referencia [Bilovol 2020] con una banda prohibida del orden de 0,2-0,3 eV dependiendo de la concentración de Sn.

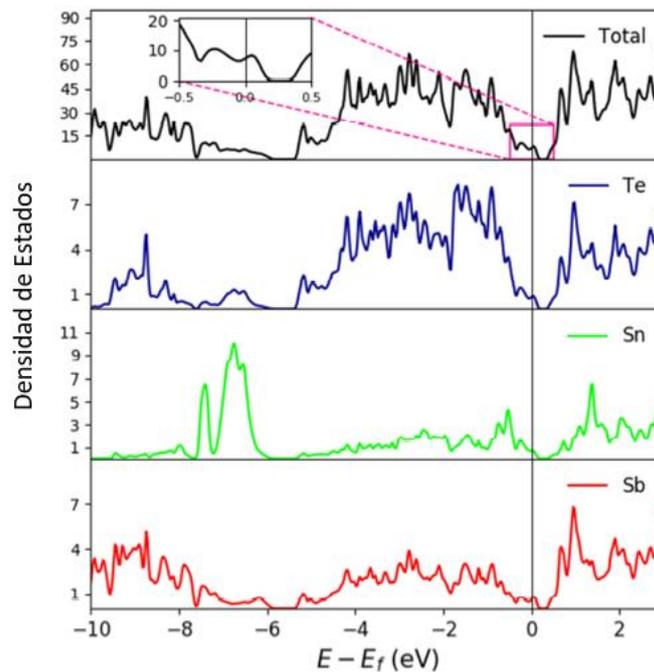


Figura 6.3. Densidad de estados (DOS) para $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$ y $x=5,56$ at.%. En el recuadro ampliamos la región de energía correspondiente al nivel de Fermi a fin de visualizar el nivel de impureza aceptor inducido por el dopante Sn y que está parcialmente ocupado.

Para describir correctamente a los sistemas dopados en estudio, sin necesidad de recurrir al modelo de banda rígida, hemos considerado el llenado del nivel de impurezas aceptor en forma autoconsistente. Para esto, agregamos un electrón al sistema, que fue compensado (para evitar tener un sistema cargado) agregando un fondo positivo uniforme. La DOS de este sistema se muestra en la figura 6.4. De la comparación de las figuras 6.3 y 6.4 para el caso $x=5,56$ at. % de Sn, observamos que el sistema recupera su naturaleza semiconductor con una banda prohibida de 0,33 eV. El mismo comportamiento se obtiene para el caso de concentraciones de Sn de 2,78% y 8,33%.

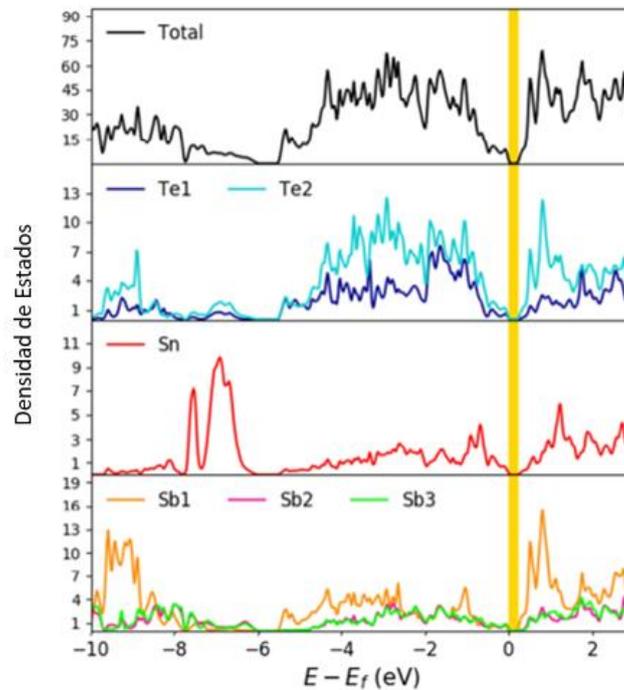


Figure 6.4. Densidad de estados (DOS) para $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$ y $x=5,56$ at.%. para el caso del sistema al cual se le agregó un electrón para llenar el nivel de impureza aceptor. La banda prohibida del sistema se representa con una barra amarilla para una mejor visualización.

Avanzando con el análisis de la estructura electrónica de $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$, en la Figura 6.5 presentamos la estructura de bandas para el caso $x = 5,56$ at. % Sn y el sistema cargado, el que presenta carácter semiconductor. Como podemos ver, el gap es directo en el punto Γ .

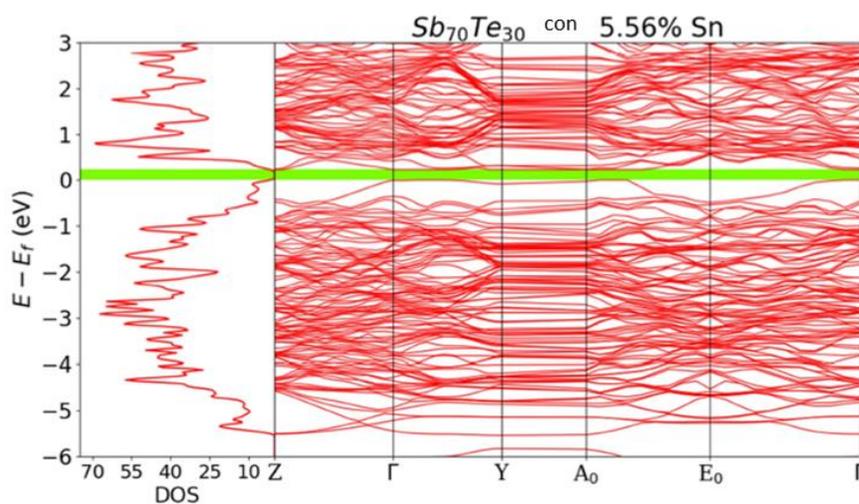


Figura 6.5. Estructura de bandas y DOS de $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$ para $x = 5,56$ at. %, sistema cargado. Notar que la banda prohibida es directa en el punto Γ .

Para cerrar la discusión, comparemos los resultados predichos por DFT para la banda prohibida con los experimentales. Como ya discutimos (ver Bilovol 2020 para detalles) la banda prohibida del estado amorfo de $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ y $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$ a partir

de la energía de activación determinada experimentalmente obtuvimos que el ancho de la banda prohibida es del orden de 0,60 eV y es independiente de la concentración de Sn. En el caso del estado cristalino, nuestros cálculos predicen que el ancho de la banda prohibida es del orden de 0,33 eV independientemente de la concentración de Sn y directo, por lo cual es aproximadamente igual al gap óptico. El gap óptico es generalmente mayor en el estado amorfo que en el cristalino en estos sistemas [Woda 2010]. Por lo tanto, nuestras predicciones DFT son consistentes con los resultados experimentales y con el hecho que el ancho de la banda prohibida es prácticamente independiente de la concentración de Sn.

6.6. Referencias.

[Arcondo 2020] V. Bilovol, B. Arcondo, J.A. Rocca, E.J. Di Liscia, M.A. Ureña. SnSb₂Te₄: Microcrystalline sample vs thin film. *J. Solid State Chem.* (2020) 285, 121249, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121249>.

[Bader 1994] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York. (1994).

[Bilovol 2019] J.A. Rocca, V. Bilovol, D. Errandonea, A.V. Gil Rebaza, A.M. Mudarra Navarro, H.H. Medina Chanduví, L.A. Errico, B. Arcondo, M. Fontana, O. Cuellar Rodríguez, M.A. Ureña. Structural and Mössbauer study of (Sb_{0.70}Te_{0.30})_{100-x}Sn_x alloys with x=0, 2.5, 5.0 and 7.5. *Journal of Alloys and Compounds.* (2019) 795, 27-33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.214>

[Bilovol 2020] V. Bilovol, M. Fontana, J.A. Rocca, H.H. Medina Chanduví, A.M. Mudarra Navarro, A.V. Gil Rebaza, L.A. Errico, A. Liang, D. Errandonea, A.M. Ureña. Structural, vibrational and electronic properties in the glass-crystal transition of thin films Sb₇₀Te₃₀ doped. *Journal of Alloys and Compounds.* (2020) 845, 156307. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156307>

[Bilovol 2021] V. Bilovol, H.H. Medina Chanduví, L.A. Errico. Applying surface-sensitive techniques to structural and chemical study of uncapped Sn-Sb-Te thin film. A density functional theory - based study. *Thin Solid Films.* (2021) 736, 138909. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138909>

[Blaha 1999] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., "WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Technical Universität Wien, Austria, (1999).

[Cazorla 2014] C. Cazorla and D. Errandonea. Superionicity and Polymorphism in Calcium Fluoride at High Pressure. *Phys. Rev. Letters* (2014) 113, 235902. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.235902>

[Concas 1992] G. Concas, T.M. de Pascale, L. Garbato, F. Ledda, F. Meloni, A. Rucci, M. Serra, Electronic and structural properties of the layered SnSb₂Te₄ semiconductor: ab

initio total-energy and Mössbauer spectroscopy study, *J. Phys. Chem. Solids* **53** (No.6) (1992) 791e796.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(92\)90191-F](https://doi.org/10.1016/0022-3697(92)90191-F).

[Errandonea 2013] D. Errandonea, F.J. Manjon, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernandez, V. Panchal, S.N. Achary, A.K. Tyagi. High-pressure polymorphs of TbVO₄: a Raman and abinitio study, *J. Alloys Compd.* (2013) 577, 327-335.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.008>.

[Errandonea 2015] D. Errandonea, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, J. E. Proctor, F. Sapiña, and M. Bettinelli. Theoretical and Experimental Study of the Crystal Structures, Lattice Vibrations, and Band Structures of Monazite-Type PbCrO₄, PbSeO₄, SrCrO₄, and SrSeO₄. *Inorg. Chem.* (2015) 54, 7524–7535.

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01135>

[Errico 2003] L.A. Errico, G. Fabricius, M. Rentería. Metal impurities in an oxide: ab initio study of electronic and structural properties of Cd in rutile TiO₂, *Phys. Rev. B.* (2003) 67, 144104.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.144104>.

[Giannozzi 2009] P. Giannozzi, *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys: Condens. Mat.* (2009) 21, 395502.

DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>

[Giannozzi 2017] P. Giannozzi, *et al.* Advanced Capabilities for Materials Modelling with QUANTUM ESPRESSO. (2017) 29, 465901.

DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>

[Hakeem 2018] D.E. Jackson, J.J. Hamlin, D. Errandonea, J.E. Proctor, M. Bettinelli, High pressure Raman, optical absorption, and resistivity study of SrCrO₄, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 7550e7557,

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00268>

[Jeong 2001] T.H. Jeong, H. Seo, K.L. Lee, S.M. Choi, S.J. Kim, S.Y. Kim. Study of oxygen-doped GeSbTe film and its effect as an interface layer on the recording properties in the blue wavelength, *Jpn J. Appl. Phys.* (2001) 40, 1609.

DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.1609>.

[Kifune 2005] K. Kifune, Y. Kubota, T. Matsunaga, N. Yamada. Extremely long period-stacking structure in the Sb-Te binary system. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **61** (5) (2005) 492-497.

DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768105017714>

[Kim 2011] K.H. Kim, J.G. Chung, Y.K. Kyoung, J.C. Park, S.J. Choi, Phase-change characteristics of nitrogen-doped Ge₂Sb₂Te₅ films during annealing process, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2011) 22, 52–55.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0081-3>.

[Lazzeri 2003] M. Lazzeri, M. Calandra, F. Mauri. Anharmonic phonon frequency shift in MgB₂. Phys. Rev. B 68 (2003) 220509.

DOI: <https://doi.org/10.1103/>

[Lippens 1999] P.E. Lippens, Interpretation of the 119Sn Mössbauer isomer shifts in complex tin chalcogenides, Phys. Rev. B 60 (No.7) (1999) 4576e4586.

[Liu 2017] G. Liu, L. Wu, M. Zhu, Z. Song, F. Rao, S. Song, Y. Cheng. The investigations of characteristics of Sb₂Te as a base phase-change material. Solid State Electron. (2017) 135, 31-36.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2017.06.004>.

[Perdew 1996] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. J. Chem. Phys. (1996) 105, 9982-9985.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.472933>

[Poudeu 2005] Pierre F. P. Poudeu and Mercuri G. Kanatzidis. Design in solid state chemistry based on phase homologies. Sb₄Te₃ and Sb₈Te₉ as new members of the series (Sb₂Te₃)_m(Sb₂)_n. Chem. Commun. (2005) 2672-2674.

DOI: <https://doi.org/10.1039/B500695C>

[Prandini 2018] Gianluca Prandini, Antimo Marrazzo, Ivano E. Castelli, Nicolas Mounet & Nicola Marzari. Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. Comput Mater. (2018) 4,

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2>

[Raoux 2009] S. Raoux. Phase Change Materials. Springer, New York. (2009) 39, 25-48.

DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-082908-145405>

[Schneider 2012] M.N. Schneider, F. Fahrnbauer, T. Rosenthal, M. Doeblinger, C. Stiewe, O. Oeckler. Elemental distribution and thermoelectric properties of layered tellurides 39R-M_{0.067}Sb_{0.667}Te_{0.266} (M=Ge, Sn). Chem. Eur J. (2012) 18, 1209-1218.

DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201102331>.

[Shenoy 1978] G.K. Shenoy, F.E. Wagner (Eds.), Mössbauer Isomer Shifts, North-Holland Publishing, Amsterdam-New York-Oxford, 1978.

[Wang 2013] G. Wang, X. Shen, Q. Nie, R.P. Wang, L. Wu, Y. Lu, S. Dai, T. Xu, Y. Chen, Improved phase-change characteristics of Zn-doped amorphous Sb₇Te₃ films for high-speed and low-power phase change memory, Appl. Phys. Lett. 103 (2013), 031914,

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4816062>

[Woda 2010] M. Woda. Electrical Transport in Crystalline Phase Change Materials. Doctoral Thesis. Westfälischen Technischen Hochschule Aachen University, (2010).
DOI: <https://core.ac.uk/download/pdf/36448046.pdf>.

[Wuttig 2007] M. Wuttig, N. Yamada. Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nat. Mater.* (2007) 6, 824-832.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2009>

[Zhou 2014] X. Zhou, M. Xia, F. Rao, L. Wu, X. Li, Z. Song, S. Feng, H. Sun, Understanding phasechange behaviors of carbon-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ for phase-change memory application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2014) 6, 14207.
DOI: <https://doi.org/10.1021/am503502q>.

CAPÍTULO 7

Calcogenuros II. Propiedades estructurales, electrónicas e hiperfinas de SnSb_2Te_4 .

En el capítulo anterior estudiamos aleaciones $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ puras y con un dopaje controlado de Sn, $(\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x=2,5; 5,0; 7,5$). La combinación de diferentes técnicas experimentales y cálculos DFT nos permitió determinar el sitio que ocupa preferencialmente el Sn y cuantificar los efectos estructurales y electrónicos inducidos por la impureza en la red huésped. Esto es importante ya que el dopaje controlado de materiales calcogenuros con aplicaciones en materiales PCM o termoeléctricos puede mejorar las propiedades, y por ende el rendimiento, de los mismos. El conocimiento de estos efectos estructurales y electrónicos inducidos por el dopante es entonces fundamental para obtener materiales con mejores propiedades para sus aplicaciones.

Sin embargo, existe otro tipo de dopaje, no controlado, debido a la presencia de impurezas como O, N, o C en el material [Zhou 2014, Kim 2011, Jeong 2001]. La presencia de estas impurezas puede afectar significativamente las propiedades del material. Por ejemplo, en el caso de películas de GeTe o $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ expuestas al aire, la cristalización se produce a una temperatura mucho más baja que en el caso de películas no expuestas a la atmósfera (ΔT del orden de 50 y 20°C, respectivamente) [Berthier 2017, Golovchak 2015]. Estos procesos de oxidación no requieren de largos períodos de exposición a la atmósfera. Unos pocos minutos son suficientes para que el oxígeno difunda a profundidades de 100 nm [Agati 2020].

En este capítulo reportaremos los resultados que hemos obtenido del estudio DFT del sistema Sn-Sb-Te. Este estudio se complementa con medidas realizadas en películas delgadas con composición nominal SnSb_2Te_4 mediante difracción de rayos X rasantes (GIXRD), espectroscopía Mössbauer con ^{119}Sn como sonda y XPS. El conjunto de resultados experimentales para las películas delgadas de Sn-Sb-Te obtenidas por deposición láser pulsada (de 150 nm de espesor) nos ha permitido obtener información sobre el estado químico y la distribución y concentración en profundidad de los elementos presentes en la película de composición nominal SnSb_2Te_4 . Si bien la película presenta una única fase, la estructura tipo *rocksalt* del NaCl, se observa una importante presencia de oxígeno y reducción en la concentración de Te en la muestra. Como en el capítulo anterior, analizaremos los resultados obtenidos mediante las técnicas experimentales mencionadas anteriormente a partir de las predicciones DFT que hemos obtenido asumiendo diferentes escenarios estructurales. Todos los cálculos de este capítulo se realizaron con el método FP-LAPW+LO.

7.1. Resultados DFT. Propiedades estructurales.

A partir de los espectros de DRX hemos determinado que la estructura de las películas delgadas de composición nominal SnSb_2Te_4 corresponde a una estructura cúbica tipo NaCl ($Fm-3m$) y con un parámetro de red $a=6,19 \text{ \AA}$, en perfecto acuerdo con resultados previos [Bilovol 2021, Arcondo 2020]. Es importante destacar que en el caso de SnSb_2Te_4 volumétrico o en forma de polvos, la fase que adopta el sistema es hexagonal ($R-3m$), no la fase $Fm-3m$ que se observa en el caso de películas delgadas obtenidas por deposición láser pulsada [Schafer 2017]. En nuestro estudio no

simularemos la película delgada de 150 nm de espesor ni sus superficies. Sin embargo, para poder comparar con los resultados experimentales los cálculos se realizarán con la estructura $Fm-3m$ y como punto de partida $a=6,19 \text{ \AA}$.

El sistema SnSb_2Te_4 en fase $Fm-3m$ presenta dos subredes inter penetradas. Una de estas subredes está ocupada por átomos Te y la otra por átomos de Sb (50%), Sn (25%) y vacancias de Sb (25%). Los sitios correspondientes a las subredes Te y Sb están ubicados en posiciones (0; 0; 0) F.C. y (0,5; 0, 0) F.C.C., respectivamente. F.C.C. denota que la celda es centrada en las caras por los cual las posiciones deben repetirse sumando (0,5; 0,5; 0), (0; 0,5; 0,5) y (0,5; 0; 0,5). Inicialmente, realizamos un cálculo con la celda unidad, removiendo la simetría F.C.C. Esta celda unitaria contiene 8 átomos: 4 Te y 4 Sb (Te_4Sb_4). Con esta celda muy simple hicimos una serie de cálculos previos para confirmar resultados previos. En primer lugar, removimos un Sb para generar la vacancia de Sb y otro fue reemplazado por un Sn ($\text{Te}_4\text{Sb}_2\text{Sn}$). De la misma forma removimos un Te y otro lo reemplazamos por un Sn (Te_2SnSb_4). También consideramos los casos en que se genera una vacancia de Sb y el Sn reemplaza al Te (Te_3SnSb_3) y por último una vacancia de Te y un Sn reemplazando un Sb ($\text{Te}_3\text{Sb}_3\text{Sn}$). Para determinar cuál de estos sistemas es el estable obtuvimos la energía de formación de cada uno a partir de:

$$E^{form} = E - \sum_i n_i E_i^{at} \quad (7.1)$$

Aquí E es la energía de los sistemas que contiene un átomo de Sn en un sitio Te o Sb y una vacancia de Sb o Te, E_i^{at} es la energía de un átomo de Te, Sb y Sn, y n_i el numero de átomos de Sb, Te y Sn en la celda unidad de cada caso. E_i^{at} se obtuvo a partir de Sn, Sb y Te metálicos, realizando cálculos en estos sistemas con la misma precisión que en los compuestos Sn-Sb-Te.

	Sistema	E^{form} (eV)
Un Sn reemplazando a un Sb, una vacancia de Sb	$\text{Te}_4\text{Sb}_2\text{Sn}$	-15,9
Un Sn reemplazando a un Sb, una vacancia de Te	$\text{Te}_3\text{Sb}_3\text{Sn}$	-14,4
Un Sn reemplazando a un Te, una vacancia de Sb	Te_3SnSb_3	-15,3
Un Sn reemplazando a un Te, una vacancia de Te	Te_2SnSb_4	-11,4

Tabla 7.1. Energía de formación de los sistemas Sn-Sb-Te asumiendo un Sn sustitucional en sitios Te o Sb y una vacancia de Te o Sb en la celda unidad de 8 átomos (Te_4Sb_4).

De los resultados que reportamos en la Tabla 7.1 podemos concluir que el sistema SnSb_2Te_4 (Sn reemplazando a Sb y una vacancia en la subred de Sb) es el más estable. Para este sistema obtuvimos que el parámetro de red de equilibrio es $a^{DFT}=6,12 \text{ \AA}$, ligeramente menor que el experimental, $6,19 \text{ \AA}$ [Arcondo 2020]. Esta subestimación del parámetro de red se puede atribuir al pequeño tamaño de la celda utilizada para el cálculo del sistema con vacancias e impurezas Sn y al hecho de no poder considerar diferentes distribuciones de las vacancias y el dopante en la red huésped.

En un segundo paso, y para una mejor simulación de la situación real, construimos una supercelda de 64 átomos (32 átomos de Te y 32 de Sb, $\text{Te}_{32}\text{Sb}_{32}$) de dimensiones $2a \times 2a \times 2a$. Las concentraciones de Sn y de vacancias se simularon reemplazando ocho átomos de Sb por átomos de Sn y removiendo ocho átomos de Sb (para estos cálculos con una celda de mayor tamaño y mucho más costosa computacionalmente, basados en los resultados obtenidos para la celda unitaria y los resultados experimentales nos enfocaremos en el caso de dopantes Sn localizados en la subred de Sb y vacancias de Sb). En este punto, aparece una situación que hay que resolver: la distribución de ocho átomos de Sn, ocho vacancias de Sb y 16 átomos de Sb en la subred de 32 sitios Sb. Para atacar este problema, realizamos algunos cálculos previos. Inicialmente reemplazamos dos átomos de Sb por átomos de Sn y estudiamos la energía del sistema en función de la separación Sn-Sn. Obtuvimos que la energía del sistema es prácticamente independiente de la localización (separación) de los dopantes Sn. Posteriormente estudiamos el caso de dos vacancias de Sb en función de la distancia entre ambas. Obtuvimos un resultado similar al del caso de dos dopantes Sn, la energía del sistema es prácticamente independientes de la distancia entre ambas vacancias. Finalmente, consideramos el caso de una vacancia de Sb y un dopante Sn. Nuevamente, la energía del sistema es prácticamente independiente de la separación sitio de vacancia-Sn. Estos resultados indican que la distribución de átomos de Sn y vacancias de Sb es aleatoria. En consecuencia, decidimos calcular múltiples configuraciones del sistema $\text{Te}_{32}\text{Sb}_{16}\text{Sn}_8$ que se diferencian por la distribución aleatoria de átomos de Sn y vacancias de Sb en la red de sitios Sb. Obtuvimos que la diferencia de energía entre las configuraciones es relativamente pequeña, lo que sugiere que las propiedades generales de la muestra de Sn-Sb-Te son un promedio estadístico de diferentes configuraciones de vacancias de Sb y dopantes Sn y los resultados experimentales deben compararse sólo con estas estimaciones promedio. Para el conjunto de múltiples configuraciones obtuvimos que el parámetro de red predicho es $a^{DFT} = 6,15 \text{ \AA}$, valor prácticamente independiente de la distribución de átomos de Sn y vacancias de Sb en la subred de sitios Sb (diferencias menores a $\pm 0,02 \text{ \AA}$).

7.2. Parámetros hiperfinos en sitios Sn, estructura electrónica y el rol de la oxidación.

Los experimentos Mössbauer realizados relevan la presencia de dos interacciones hiperfinas con corrimientos isoméricos (IS) muy diferentes que nos permiten distinguir dos fracciones de Sn: Sn^{+2} y Sn^{4+} . La interacción hiperfina caracterizada por el IS más alto ($IS(1) = 3,46(3) \text{ mm/s}$) la podemos atribuir a Sn^{2+} en sitios cristalinos de la estructura $Fm-3m$ de SnSb_2Te_4 . Debido a la baja intensidad de esta interacción y al hecho que no se observa un desdoblamiento cuadrupolar fue ajustada con un singlete ($QS=0 \text{ mm/s}$). En cuanto a la interacción caracterizada por un bajo IS ($IS(2) = -0,01(2) \text{ mm/s}$), podemos atribuirla a la formación de óxido de Sn. Las fracciones relativas de Sn^{4+} y Sn^{2+} son aproximadamente 60 % y 40 % respectivamente.

Como es bien sabido, el Sn se oxida fácilmente en presencia de oxígeno [Cho 2005, Wang 2005]. Su estado de oxidación natural es $4+$, SnO_2 . También se ha reportado que sistemas calcogenuros que contienen Sn son muy sensibles a la exposición al aire. Cinco minutos de exposición al aire son suficientes para que la fracción de Sn^{4+} se duplique con respecto a la fracción de Sn^{2+} en nanocristales de SnS [de Kergommeaux 2012]. La oxidación de Sn es aún más notoria en el caso de nanocristales de SnTe.

La película delgada de SnSb_2Te_4 estuvo expuesta a la atmósfera antes de ser ubicado en la cámara (que contiene gas inerte) para las medidas Mössbauer luego de crecidas. Por lo tanto, es muy probable que la muestra sufriera oxidación durante su exposición al aire, lo que explica la interacción Sn^{4+} presente en el espectro Mössbauer. La única fase que podría haberse formado en la superficie de las películas delgadas de SnSb_2Te_4 con un corrimiento isomérico nulo (con respecto a la referencia, SnO_2 con estructura rutilo) es SnO_2 [Yu 2005]. Dado que los espectros de GIXRD no revelan la presencia de SnO_2 y el ancho de línea Mössbauer, la fracción Sn^{4+} debe corresponderse con SnO_2 amorfo o embriones de SnO_2 . En este marco, podemos explicar el origen de la interacción Sn^{4+} . Resta explicar la interacción Sn^{2+} . Para esto, recurriremos al cálculo de los parámetros hiperfinos en sitios Sn., comenzando por los resultados obtenidos para la celda de ocho átomos.

En el caso de la celda de ocho átomos, nuestros cálculos predicen un carácter metálico para SnSb_2Te_4 . Los parámetros hiperfinos en los Sitios Sn se caracterizan por $IS=3,20$ mm/s, $QS=0,28$ mm/s. Como podemos ver, el IS es menor al experimental (3,46 mm/s) y el QS no es próximo a cero. Por lo tanto, evaluamos el efecto que tiene la incorporación de oxígenos sobre los parámetros hiperfinos para explicar el origen del Sn^{2+} . En primer lugar, consideramos el efecto de oxígenos localizados de sitios de vacancias Sb primeros vecinos al Sn. Este escenario no altera el IS en los sitios Sn vecinos a estos átomos oxígeno. En segunda instancia consideramos la presencia de oxígeno intersticial. Para este caso, el IS en los Sn próximos a estos oxígenos intersticiales es 3,10 mm/s, alejándose del resultado experimental.

En una tercera hipótesis, recurrimos a un resultado que brinda XPS. XPS muestra que en la muestra hay una notoria deficiencia de Te [Bilovol 2019, Bilovol 2020]. En particular, las capas superficiales de la película delgada de Sn-Sb-Te son ricas en Sb y pobres en Te. A profundidades mayores a unos 9-10 nm, el perfil de fracciones atómicas de la fase cúbica de Sn-Sb-Te se mantiene prácticamente sin cambios, $\text{Sn}_{25}\text{Sb}_{32}\text{Te}_{43}$ en promedio, un desvío notorio de la estequiometría nominal. Curiosamente, a pesar de la pérdida de estequiometría detectada por XPS, el espectro de GIXRD era claramente compatible con SnSb_2Te_4 cúbico y fase $Fm-3m$. La posible explicación es que los sitios de vacancia Te en la fase SnSb_2Te_4 fueron ocupados por O como resultado de la exposición al aire, tal como se sugiere en la ref. [Golovchak 2015] para el caso del sistema $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Por lo tanto, en lo que sigue, exploraremos esta hipótesis mediante cálculos DFT.

Para el caso de la celda de ocho átomos, al reemplazar un Te por un oxígeno el IS crece a 3,40 mm/s, valor muy próximo al experimental (3,46 mm/s), sugiriendo que este escenario puede dar cuenta de la interacción Sn^{2+} por lo cual extendimos los cálculos a la supercelda de dimensiones $2a \times 2a \times 2a$. En este caso consideraremos los parámetros hiperfinos en todos los sitios Sn de cada distribución de átomos de Sn y vacancias de Sb en la subred de sitios Sb y realizamos un análisis estadístico. Presentamos los resultados para el IS y el QS en los sitios Sn en la figura 7.1. El valor medio para el IS es 3,17 mm/s con una distribución estrecha alrededor de este valor medio, lo que muestra que el IS en los sitios Sn de $\text{Te}_{32}\text{Sb}_{16}\text{Sn}_8$ es prácticamente independiente de la distribución de Sn y vacancias de Sb en la subred Sb. En el caso del QS , su valor medio es 0,22 mm/s con una desviación estándar de 0,15 mm/s. Esta distribución en los valores del QS en los sitios Sn es esperable debido a la extrema sensibilidad del QS a pequeños cambios en la asimetría de la densidad de carga en el

entorno local de la sonda Sn. Un resultado importante es que estos valores medios del IS y el QS en los sitios Sn son similares a los obtenidos en el caso de los cálculos realizados considerando la celda unitaria que contiene una única vacancia de Sb y un único Sn.

Cuando incluimos oxígeno en los cálculos, si este se coloca en sitios de vacancias de Sb o intersticial, se obtienen resultados similares a los obtenidos para la celda Te_4Sb_2Sn . En el caso en que los oxígenos se localizan en sitios de vacancia de Te, aquellos átomos Sn estaño que tienen (al menos) un oxígeno en un sitio Te como primer vecino presentan un IS que crece hasta 3,35 mm/s, valor próximo al IS asociado a la interacción Sn^{2+} . Además, cuando se incorporan átomos de oxígeno, el sistema se vuelve semiconductor con un gap de 0,3 eV (Figuras 7.2 y 7.3). Estos resultados confirman que la interacción hiperfina observada experimentalmente caracterizada por un IS de 3,47 mm/s está relacionado con la oxidación de la muestra. Estos resultados apoyan la hipótesis que planteamos sobre la formación de vacancias de Te: son ocupadas (al menos en parte) por oxígenos. Estos oxígenos incorporados en sitios Te evitan que la celda se deforme y conserve la estructura $Fm-3m$ y con un parámetro de red en el orden de 6,17 Å.

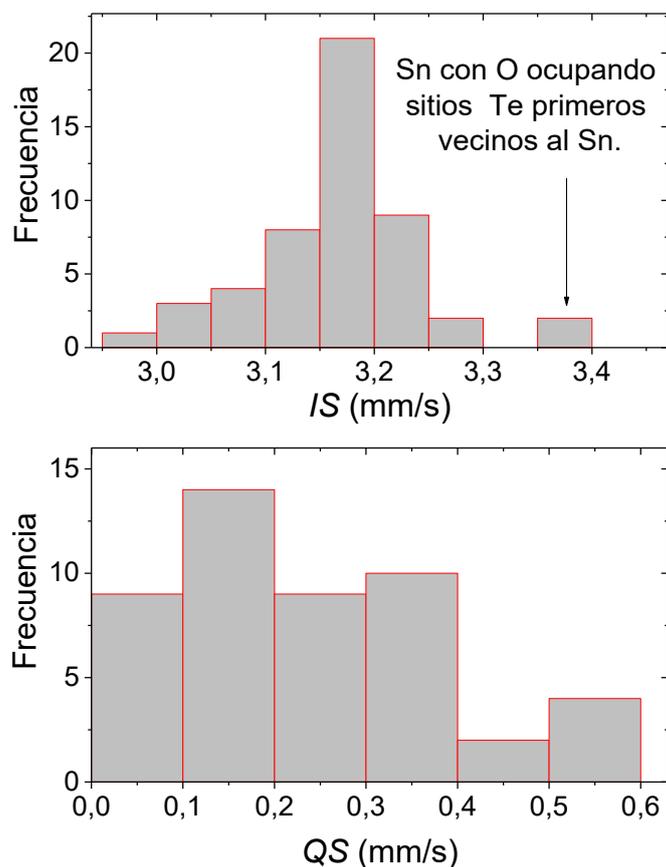


Figura 7.1. Parámetros hiperfinos IS y QS en sitios Sn para todas las distribuciones de átomos de Sn y vacancias de Sb consideradas. Los resultados corresponden a los cálculos ab initio realizados en la supercelda $2a \times 2a \times 2a$ y considerando que los átomos de Sn sustituyen a los átomos de Sb en la estructura Te-Sb y considerando las vacancias en los sitios Sb ($Te_{32}Sb_{16}Sn_8$).

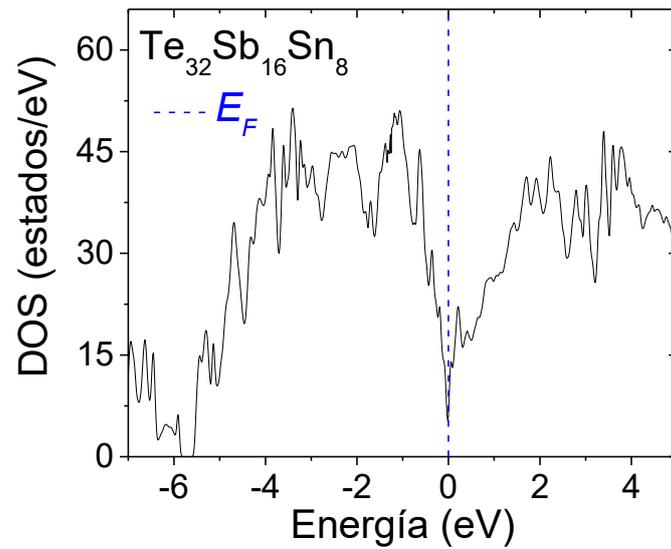


Figura 7.2. Densidad de Estados (DOS) de $\text{Te}_{32}\text{Sb}_{16}\text{Sn}_8$. Las energías están referidas al nivel de Fermi, E_F .

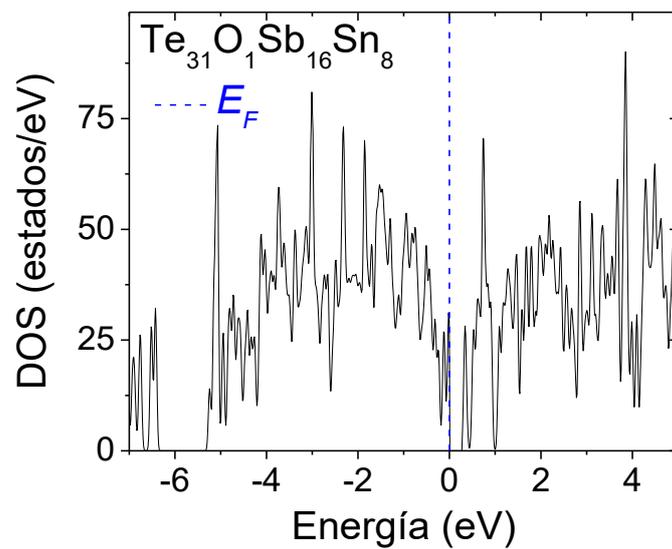


Figura 7.3. Densidad de Estados (DOS) de $\text{Te}_{32}\text{Sb}_{16}\text{Sn}_8$ con una vacancia de Te ocupada por un átomo oxígeno ($\text{Te}_{31}\text{OSb}_{16}\text{Sn}_8$). Las energías están referidas al nivel de Fermi E_F . Se observa, con respecto a la figura 7.2 la apertura de un gap de 0,3 eV.

7.3. Referencias.

[Agati 2020] M. Agati, C. Gaya, D. Benoit, A. Claverie. Effects of surface oxidation on the crystallization characteristics of Ge-rich Ge-Sb-Te alloys thin films, *Appl. Surf. Sci.* (2020) 518, 146227,

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146227>.

[Arcondo 2020] V. Bilovol, B. Arcondo, J.A. Rocca, E.J. Di Liscia, M.A. Urena. SnSb₂Te₄: Microcrystalline sample vs thin film. *J. Solid State Chem.* (2020) 285, 121249.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121249>.

[Berthier 2017] R. Berthier, N. Bernier, D. Cooper, C. Sabbione, F. Hippert, P. Noe. In situ observation of the impact of surface oxidation on the crystallization mechanism of GeTe phase-change thin films by scanning transmission electron microscopy. *J. Appl. Phys.* (2017) 122, 115304.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5002637>.

[Cho 2005] S. Cho, J. Yu, S.K. Kang, Da-Y. Shih. Oxidation study of pure tin and its alloys via electrochemical reduction analysis, *J. Electron. Mater.* (2005) 34, 635–642.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-005-0077-6>.

[Bilovol 2019] J.A. Rocca, V. Bilovol, D. Errandonea, A.V. Gil Rebaza, A.M. Mudarra Navarro, H.H. Medina Chanduví, L.A. Errico, B. Arcondo, M. Fontana, O. Cuellar Rodríguez, M.A. Ureña. Structural and Mössbauer study of (Sb_{0.70}Te_{0.30})_{100-x}Sn_x alloys with x=0, 2.5, 5.0 and 7.5. *Journal of Alloys and Compounds.* (2019) 795, 27–33.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.214>

[Bilovol 2020] V. Bilovol, M. Fontana, J.A. Rocca, H.H. Medina Chanduví, A.M. Mudarra Navarro, A.V. Gil Rebaza, L.A. Errico, A. Liang, D. Errandonea, A.M. Ureña. Structural, vibrational and electronic properties in the glass-crystal transition of thin films Sb₇₀Te₃₀ doped. *Journal of Alloys and Compounds.* (2020) 845, 156307.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156307>

[Bilovol 2021] V. Bilovol, H.H. Medina Chanduví, L.A. Errico. Applying surface-sensitive techniques to structural and chemical study of uncapped Sn-Sb-Te thin film. A density functional theory - based study. *Thin Solid Films* (2021) 736, 138909

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138909>

[de Kergommeaux 2012] A. de Kergommeaux, J. Faure-Vincent, A. Pron, R. de Bettignies, B. Malaman, P. Reiss. Surface Oxidation of Tin Chalcogenide Nanocrystals Revealed by ¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* (2012) 134, 11659–11666.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ja3033313>

[Golovchak 2015] R. Golovchak, Y.G. Choi, S. Kozyukhin, Yu. Chigirinsky, A. Kovalskiy, P. XiongSkiba, J. Trimble, H. Jain R. Pafchek. Oxygen incorporation into GST phase-change memory matrix, *Appl. Surf. Sci.* (2015) 332, 533–541.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.203>.

[Golovchak 2015] R. Golovchak, Y.G. Choi, S. Kozyukhin, Yu. Chigirinsky, A. Kovalskiy, P. Xiong-Skiba, J. Trimble, H.Jain, R.Pafchek. Oxygen incorporation into GST phase-change memory matrix, *Appl. Surf. Sci.* (2015) 332, 533–541.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.203>

[Jeong 2001] T.H. Jeong, H. Seo, K.L. Lee, S.M. Choi, S.J. Kim, S.Y. Kim. Study of oxygen-doped GeSbTe film and its effect as an interface layer on the recording properties in the blue wavelength. *Jpn J. Appl. Phys.* (2001) 40, 1609.
DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.1609>.

[Kim 2011] K.H. Kim, J.G. Chung, Y.K. Kyoung, J.C. Park, S.J. Choi. Phase-change characteristics of nitrogen-doped Ge₂Sb₂Te₅ films during annealing process. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2011) 22, 52–55.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0081-3>.

[Schafer 2017] T. Schafer, Ph M. Konze, J.D. Huyeng, V.L. Deringer, Th. Lesieur, P. Müller, M. Morgenstern, R. Dronskowski, M. Wuttig. Chemical tuning of carrier type and concentration in a homologous series of crystalline chalcogenides. *Chem. Mater.* (2017) 29, 6749–6757.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01595>.

[Wang 2005] Y.-H. Wang, M.R Howlader, K. Nishida, T. Kimura, T. Suga. Study on Sn–Ag Oxidation and Feasibility of Room Temperature Bonding of Sn–Ag–Cu Solder. *Mater. Trans.* (2005) 46, 2431–2436.
DOI: [10.2320/matertrans.46.2431](https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2431)

[Yu 2005] S. Yu. Vassiliev, A.I. Yusipovich, Yu.E. Rogynskaya, F. Kh. Chibirova, A. M. Skundin, T.L. Kulova. Nanostructured SnO₂-TiO₂ films as related to lithium intercalation. *J. Solid State Electrochem.* (2005) 9, 698–705.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-005-0646-x>.

[Zhou 2014] X. Zhou, M. Xia, F. Rao, L. Wu, X. Li, Z. Song, S. Feng, H. Sun. Understanding phase-change behaviors of carbon-doped Ge₂Sb₂Te₅ for phase-change memory application. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2014) 6, 14207.
DOI: <https://doi.org/10.1021/am503502q>.

CAPÍTULO 8

Conclusiones

En esta Tesis hemos realizado un estudio profundo mediante métodos de primeros principios basados en el Teoría de la Funcional Densidad (DFT) dos sistemas que presentan un amplio interés tanto desde el punto de vista de la Física Básica como Aplicada: óxidos complejos con la estructura espinela, más precisamente, ferritas, tanto en volumen como superficie y sistemas calcogenuros. Estos estudios teóricos se realizaron siempre en el marco de una fuerte comparación con resultados experimentales obtenidos mediante diferentes técnicas de caracterización. Ambos sistemas tienen un aspecto en común: el desorden. Estructural y magnético en el caso de las ferritas. Estructural en el caso de los calcogenuros.

En el caso de las ferritas (MFe_2O_4 , M: Zn, Mg, Fe), estudiamos sus propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas e hiperfinas inicialmente en volumen, teniendo en cuenta los tres grados de libertad que caracterizan a estos sistemas: el grado de inversión, la configuración magnética y la distribución de los átomos Fe y M en los dos sitios catiónicos de la estructura espinela, empleando dos métodos diferentes: el FP-LAPW+LO, que es uno de los métodos más confiables y precisos (en el marco de DFT) para determinar la densidad electrónica de sólidos y el método de pseudopotenciales+ondas planas, que es más adecuado en cuanto a tiempos computacionales para estudiar sistemas de baja dimensionalidad (superficies en nuestro caso) y es muy útil y flexible para el caso en que se deban estudiar un número muy grande de configuraciones, como por ejemplo determinar la distribución de átomos en una estructura o realizar refinamientos estructurales. Pero es menos preciso y siempre es conveniente contrastarlo con métodos como el FP-LAPW+LO. Además, el uso de pseudopotenciales no permite describir ciertas propiedades (como las hiperfinas) que dependen fuertemente de detalles finos de la densidad electrónica en el entorno local de los núcleos (precisamente, la región en la cual el potencial "real" es reemplazado por un pseudopotencial). Para una correcta descripción de la estructura electrónica de las ferritas en estudio hemos empleado la aproximación GGA+ U , para una mejor descripción de los orbitales $3d$ del Fe. El valor de U empleado fue de 5 eV, valor escogido a partir de estudios previos realizados por el grupo en el cual se ha realizado este trabajo. A fin de comparar y validar los resultados obtenidos en el marco de GGA+ U hemos realizado cálculos empleando la aproximación TB-mBJ para el término de correlación e intercambio. TB-mBJ puede predecir anchos de la banda prohibida con una precisión semejante a la de métodos órdenes de magnitud más costosos en cuanto a tiempos y recursos computacionales. Además, en principio, no depende de parámetros externos como GGA+ U .

En el caso de las ferritas, el primer sistema estudiado fue la superficie de $ZnFe_2O_4$, que adopta la estructura normal en el caso volumétrico. En esta Tesis hemos estudiado las condiciones necesarias para modelar correctamente las diferentes terminaciones de la superficie (001) de esta ferrita (espesor de la capa atómica, espesor del vacío), estudio que se puede y debe aplicar a otras ferritas. Uno de los problemas que encontramos es relaciona con el cálculo de la energía de formación de cada terminación. El cortar el sólido para generar la superficie (en el marco de simetría traslacional) genera un slab asimétrico. Al simetrizarlo, se pierde la estequiometría del sistema, por lo cual, para obtener la energía de formación es necesario acudir a modelos para obtener la energía

de átomos aislados. Hemos discutido en este caso diferentes modelos y métodos para poder definir con seguridad cual es la terminación estable de la superficie (001) de ZnFe_2O_4 . Nuestros cálculos muestran que, luego de una fuerte reconstrucción superficial, la terminación estable es la que expone átomos de Zn, Fe y O. Un resultado muy importante es que, en la superficie, la inversión catiónica (un defecto en el volumen) se vuelve parte integral de la superficie. En otras palabras, en la superficie, se incrementa el grado de inversión. Pasa de normal (el sistema volumétrico o el interior de la capa atómica del slab) a un grado de inversión parcial. Este resultado está en perfecto acuerdo y explica el mayor grado de inversión (con respecto al volumen) que se observa en películas delgadas y nanopartículas de ZnFe_2O_4 . Este punto es muy importante, ya que el momento magnético neto del sistema superficial depende del grado de inversión. La presencia de cierto grado de inversión da lugar a acoplamientos entre átomos de Fe en sitios A y Fe en sitios B mediados por átomos de oxígeno que refuerzan la interacción magnética entre átomos de Fe y el comportamiento ferrimagnético a altas temperaturas. Este resultado está, nuevamente, en perfecto acuerdo con resultados experimentales (obtenidos mediante medidas de absorción de rayos X y magnetométricas) que indican que nanopartículas con mayor grado de inversión presentan mayor respuesta magnética. Cálculos de las constantes de acoplamiento magnético en volumen para diferentes grados de inversión y películas delgadas de ZnFe_2O_4 están en progreso para correlacionar el grado de inversión con el comportamiento magnético de este óxido semiconductor y determinar las temperaturas críticas.

Como último comentario de este punto, debemos mencionar que los resultados obtenidos con el método PP-PW están en excelente acuerdo con los obtenidos con FP-LAPW+LO,

En cuanto a la ferrita de Mg, MgFe_2O_4 , nuestros cálculos muestran que es invertida, $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$, tal como se reporta en la literatura, y presenta un carácter semiconductor y antiferromagnético. Los resultados para el parámetro de red, los momentos magnéticos, el ancho de la banda prohibida y las interacciones hiperfinas están en excelente acuerdo con los reportados en diversos experimentos, lo cual da sustento a nuestro modelo estructural y magnético para MgFe_2O_4 .

Un resultado importante es que, si bien reportada como normal, en los experimentos en muestras volumétricas se reportan grados de inversión menores a uno, en el rango 0,90-0,95, dependiendo del método de preparación de la muestra y las condiciones de los mismos (temperatura, atmósfera, duración del tratamiento térmico, energía entregada al sistema en métodos como molido mecánico, etc.). Si bien DFT predice un grado de inversión 1, debemos recordar que en los cálculos se considera $T=0\text{K}$. Nuestros cálculos demuestran que temperaturas menores a 500 K son suficientes para reducir el grado de inversión de 1 a 0,875, lo cual explica los grados de inversión que se reportan habitualmente. Además, hemos encontrado que, para la ferrita con un grado de inversión de 0,875 el sistema pasa de antiferromagnético a ferrimagnético con un momento magnético neto de $10 \mu_B$. Además, el desorden estructural inducido por el cambio en el grado de inversión (y por ende en la distribución de cationes en los sitios A y B de la estructura) generan una distribución de parámetros hiperfinos, tal como se observa en los experimentos reportados en la literatura. Nuestros cálculos nos permiten entender entonces el origen de la diversidad de resultados reportados en la literatura para esta ferrita.

En cuanto a la superficie, nuevamente encontramos que para las terminaciones de la superficie (001) estudiadas se produce una fuerte reconstrucción estructural. La terminación más estable es la que expone átomos de Mg^{2+} , Fe^{3+} y O. Un resultado importante es que, en superficie, el grado de inversión predicho por DFT no es $\delta=1$, como en el caso del volumen, si no menor, en acuerdo con resultados experimentales en nanopartículas que muestran que el grado de inversión de las mismas es del orden de 0,70. Nuevamente, este resultado es muy importante ya que las propiedades magnéticas, electrónicas e hiperfinas dependen del grado de inversión.

Como conclusión general, notemos que, en ambas ferritas, al reducir las dimensiones, se obtiene una inversión parcial en la superficie, ya sea en el caso de una ferrita que es normal en volumen (ZnFe_2O_4) o invertida (MgFe_2O_4). Un estudio muy interesante para realizar es determinar, en ambos sistemas, cual es el grado de inversión superficial de menor energía. Con el slab con que modelamos las terminaciones superficiales en esta Tesis sólo podemos considerar $\delta=0$; 0,5; o 1 (obteniendo en ambos casos que $\delta=0,5$ es el grado de inversión de menor energía). Para este estudio propuesto hay que cambiar el modelo de slab, agrandarlo, extendiendo la unidad de repetición en los ejes x e y para poder considerar grados de inversión intermedios. Este estudio requiere un gran volumen de cálculo y será encarado en el futuro próximo.

En el caso de la magnetita, Fe_3O_4 , hemos demostrado que las simetrías del sistema juegan un rol fundamental en las propiedades estructurales y electrónicas (además de, algo bien sabido, en la hiperfinas). El efecto ya se había observado en el caso de la ferrita de Zn volumétrica, en la cual estados antiferromagnéticos de baja simetría tienen un ancho de la banda prohibida mayor que en el caso de configuraciones de espín de alta simetría, como la ferromagnética (que conserva las simetrías de la estructura $fd-3m$). Para el caso de Fe_3O_4 en volumen, la ruptura de las simetrías produce un cambio en la naturaleza del sistema, que pasa de ser un half-metallic (sistema con las simetrías del grupo cúbico $fd-3m$) a un semiconductor (sistema en que se rompen las simetrías del sistema). Estos resultados reproducen la transición de Verwey, que consiste en una transición de primer orden en la cual la magnetita cambia de la fase cúbica $fd-3m$ a una fase monoclinica Cc por debajo de 120 K. Además de este cambio en el carácter half-metallic, en el sistema de baja simetría los átomos de Fe en los sitios B (cristalográficamente equivalentes) se dividen en dos grupos, uno caracterizado por un estado $2+$ y el otro por un estado $3+$, quedando claro que Fe_3O_4 presenta la estructura invertida, $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$. Nuestros cálculos muestran entonces que la ruptura de la simetría, aun conservando la estructura cúbica, permiten estudiar la transición de Verwey y determinar el orden de carga. Notemos que éste es un ejemplo de cómo un cálculo a 0K permite estudiar una transición de fase que ocurre a 120 K. También muestra que, en sistemas como las ferritas, complejos desde el punto de vista del orden magnético, es fundamental estudiar el rol que juegan la simetría, ya sea para evitar conclusiones erróneas u obtener conclusiones novedosas.

En la segunda parte de esta Tesis estudiamos materiales calcogenuros, más precisamente la aleación $\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{0,30}$ tanto pura como dopada con Sn, $(\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30})_{100-x}\text{Sn}_x$ con $x=0$; 2,5; 5,0; 7,5) y la aleación Sb-Te dopada con Sn y de composición nominal SnSb_2Te_4 . Estos sistemas presentan un amplio interés desde el punto de vista aplicado, ya que son candidatos para ser usados en tecnologías de memorias de cambio de fase y termoeléctricos. Estos sistemas son un desafío desde el punto de vista de la caracterización estructural mediante técnicas de DRX tradicional debido a la "vecindad"

del Sn, el Sb y el Te en la tabla periódica, lo que implica similares afinidades electrónicas, y para resolver la ocupación de sitios se debe recurrir a muestras monocristalinas y difracción de rayos X resonante con radiación sincrotrónica. En nuestro estudio recurrimos a una combinación de diferentes técnicas experimentales como espectroscopía Mössbauer con ^{57}Sn como sonda, espectroscopia Raman, resistometría, difracción de rayos X y difracción de rayos X rasantes, y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), combinadas con cálculos *ab initio* en el marco de DFT para complementar los resultados experimentales y obtener toda la información que contienen.

Nuestros cálculos DFT predicen que la estructura de menor energía de $\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30}$ es la $P-3m1$. Ajustes Rietveld a los espectros de DRX considerando dos modelos para describir la estructura de esta aleación (una estructura descrita por el grupo espacial $P-3m1$ y la otra por el grupo espacial $R-3m$) confirman que los mejores ajustes se obtienen con la estructura trigonal $P-3m1$. Además, el cálculo del espectro fonónico de $\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30}$, que está en excelente acuerdo con los resultados experimentales, muestra que la fase $P-3m1$ es la estable (todas las frecuencias son positivas) y nos ha permitido identificar los modos Raman experimentalmente observados.

En el caso de la estructura dopada con Sn los cálculos DFT realizados con el método PP-PW indican que los dopantes Sn reemplazan sustitucionalmente a los átomos de Sb, y nos han permitido determinar cuál de los tres sitios estructurales para el Sb es el que preferencialmente sustituye el Sn. De estos cálculos PP-PW se obtiene que la estructura cristalina de las muestras dopadas corresponde a una estructura cristalina monoclinica descrita por el grupo espacial $C2/m$, que es una distorsión de la estructura trigonal $P-3m1$. Si bien esta distorsión es pequeña, es claramente distinguible y se incrementa con la concentración del dopante Sn. Estas predicciones son avaladas por los resultados de DRX, que muestran que los espectros de las muestras dopadas no pueden ser correctamente ajustadas usando la estructura trigonal $P-3m1$. Por el contrario, el ajuste con la estructura $C2/m$ da cuenta de todos los picos de Bragg presentes en los espectros de DRX. Las predicciones DFT obtenidas mediante FP-LAPW+LO para los parámetros hiperfinos (corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar) en los sitios Sn de la estructura $C2/m$ de $(\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30})_{100-x}\text{Sn}_x$ están en muy buen acuerdo con los resultados obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer, y siguen la sistemática experimental en función de la concentración de Sn. Todo esto confirma los resultados tanto para estructura de la aleación dopada como para el sitio que ocupa el Sn y muestran la importancia de complementar las técnicas experimentales con cálculos DFT.

En cuanto a la estructura electrónica de la aleación de $(\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30})_{100-x}\text{Sn}_x$, la aleación $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ presenta una naturaleza semiconductor, con una banda prohibida directa en el punto Γ con un ancho del orden de 0,1 eV. Este resultado se obtiene de los cálculos FP-LAPW+LO empleando las aproximaciones GGA+ U y TB-mBJ. Estos resultados están en muy buen acuerdo con los experimentales y son los esperados e ideales para su aplicación como material base en memorias de cambio de fase. La presencia de los dopantes Sn en la estructura (reemplazando sustitucionalmente al Sb) induce un nivel de impureza aceptor en la estructura electrónica del $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$. La comparación experimento-teoría nos permite deducir que este nivel de impurezas está totalmente ocupado a la temperatura a la cual se realizaron los experimentos (300 K). En esta situación, el sistema dopado presenta una naturaleza semiconductor con una banda

prohibida directa con un ancho de 0,3 eV, resultado que es prácticamente independiente de la concentración de Sn. Nuevamente, estos resultados para el sistema $(\text{Sb}_{0,70}\text{Te}_{0,30})_{100-x}\text{Sn}_x$ están en excelente acuerdo con los obtenidos experimentalmente.

En el caso del sistema con composición nominal SnSb_2Te_4 GIXRD muestra que las películas delgadas de SnSb_2Te_4 adoptan la estructura *Fm-3m* del NaCl, consistente en dos redes interpenetradas, una de átomos Te y la otra de Sb. Para estudiar el sistema desde el punto de vista teórico construimos una supercelda de 64 átomos, y reemplazamos 8 átomos de Sb por Sn y generamos ocho vacancias de Sb (luego de verificar que el sistema con los Sn y las vacancias localizadas en los sitios Sb es el estable), para tener una estequiometría como la encontrada en las muestras estudiadas experimentalmente. En este caso, debemos determinar cómo se distribuyen estos ocho átomos de Sn y las ocho vacancias en los 32 sitios Sb de la estructura. Para esto, estudiamos múltiples distribuciones de ocho átomos de Sn y ocho vacancias en los sitios Sb. Encontramos que todas las configuraciones tienen energías muy similares, algunas de ellas con diferencias menores al error de convergencia, lo que nos permite deducir que el sistema real que queremos describir consiste en una suma de múltiples configuraciones. El parámetro de red del sistema con vacancias está en muy buen acuerdo con el obtenido experimentalmente y es prácticamente independiente de la distribución de átomos de Sn y vacancias en la subred de sitios Sb.

Los experimentos Mössbauer muestran la presencia de dos interacciones hiperfinas, es decir, dos entornos estructurales y/o electrónicos diferentes para los dopantes Sn: una interacción hiperfina que corresponde a Sn^{4+} , lo que sugiere la oxidación del Sn, es decir la formación de dióxido de Sn (SnO_2) en estado amorfo y una segunda correspondiente a Sn^{2+} . Luego de analizar diferentes modelos que consideran la presencia de oxígeno en la estructura, encontramos que podemos reproducir los resultados experimentales cuando un oxígeno ocupa un sitio de vacancia Te vecino a una impureza Sn localizada en un sitio Sb. Es importante tener en cuenta que los resultados XPS muestran una deficiencia de Te en la estructura. La presencia de oxígeno ocupando estos sitios de vacancia de Te permite entender por qué la estructura *Fm-3m* del Sb-Se se conserva, sin distorsiones observables en los espectros de DRX, aún en presencia de vacancias de Te.

Finalmente, DFT predice que SnSb_2Te_4 con la estructura *Fm-3m* presenta una naturaleza metálica y sólo con la incorporación de átomos de oxígeno en sitios de vacancia de Te el sistema presenta un comportamiento semiconductor con una banda prohibida de 0,3 eV.

Para cerrar este punto, mencionaremos que estos sistemas calcogenuros también presentan mucho interés en el campo de los materiales termoeléctricos, por lo cual el paso siguiente es extender nuestros estudios a las propiedades de transporte de estos sistemas.

APÉNDICE.

A. Parámetros de red de las ferritas estudiadas reportados en la literatura.

MgFe₂O₄

a (Å)	T (K)	Tipo de muestra	método de crecimiento	Ref.
8,3998	1300	Polvo (8,5 nm)	Solid-state route	[Šepelák 2006]
8,3912	1473	Polvo (RT GPa)	Reacción de estado sólido	[Greenberg 2009]
8,3712		Polvo (1,19 GPa)		
8,3452		Polvo (2,97 GPa)		
8,3275		Polvo (4,3 GPa)		
8,2932		Polvo (6,5 GPa)		
8,2670		Polvo (8,5 GPa)		
8,3850	1073	Polvo (22 nm)	Coprecipitación	[Sumangala 2018]
8,3830		Polvo (126 nm)	Sol-gel combustión	
8,5520	973	Polvo (19 nm)	Coprecipitación	[Sumangala 2018]
8,5539		Polvo (14 nm)		
8,5547		Polvo (12 nm)		
8,5551		Polvo (8 nm)		
8,3030	673	Polvo (22 nm)	Sol-gel combustión	[Abraham 2018]
8,4810	273	Polvo (64 nm)	Spark plasma sintering	[Penchal 2016]
8,3650	973	Polvo (74 nm)		
8,3420	1073	Polvo (129 nm)		
8,3120	1173	Polvo (170 nm)		
8,3800	343	Polvo (27,39 nm)	Impregnate active layer combustion	[Kohsari 2018]
8,3600		Polvo (20,86 nm)		
8,4000		Polvo (20,85 nm)		
8,3800		Polvo (20,86 nm)		
8,4200		Polvo (20,84 nm)		
8,4000		Polvo (27,80 nm)		
8,3900		Polvo (20,85 nm)		
8,4100		Polvo (27,79 nm)		
8,4410	773	Polvo (6,385 nm)	Hydrothermal	[Kurian 2018]
8,3060	453	Polvo (11,592 nm)	Solvothermal reaction	
8,3920	1423	Polvo	Sol-gel auto-combustión	[Mahato 2017]
8,3700	673	Polvo (6,4 nm)	Descomposición térmica simple	[Aslibeiki 2017]
8,3800	723	Polvo (7,6 nm)		
8,3900	773	Polvo (8,8 nm)		
8,3500	873	Polvo (16,7 nm)		
8,4260	1273	Polvo (44,94 nm)	Reacción de estado sólido	[68]
8,3900	1623	Película delgada	Deposición láser	[Gupta 2011]
8,3710				
8,3790	1273	Polvo (45,8 nm)	Sol-gel and self-combustion	[Rezlescu 2014]
8,3800	1373	Polvo	Polymeric precursor	[Candeia 2006]
8,3980	1673			[Klemme 2005]

8,3824	973	Polvo (9,6 nm)	Ultrasonic spray pyrolysis	[Dasa 2018]
8,3874		Polvo (13,9 nm)		
8,3908		Polvo (19,2 nm)		
8,3900	973	Película delgada	Reacción de estado sólido	[Zimnol 1997]
8,3753	1323	Polvo (13 nm)	Variación en la relación de combustible a oxidante	[Godbole 2015]
8,4152		Polvo (28 nm)		
8,4481		Polvo (41 nm)		
8,3710	673	Nanopartículas (7,4 nm)	Químico	[Pal 2016]
8,3710	773	Nanopartículas (7,6 nm)		
8,3760	873	Nanopartículas (14,1 nm)		
8,3890	1073	Nanopartículas (34 nm)		
8,3940	1273	Nanopartículas (54 nm)		
8,3868	1473	Nanopartículas (62 nm)		
8,3870	973	Micro-cajas (24 nm)	Metal organic frameworks	[Guo 2017]
8,3874	300	Polvo (20 nm)	Co-precipitación	[Chen 1999]
8,3680	673	Polvo (8,934 nm)	Ethylene diamine tetraacetic acid	[Hussein 2015]
8,3650	773	Polvo (23,870 nm)		
8,3770	873	Polvo (41,583 nm)		
8,3712	300	Polvo	Standard ceramic technology	[Wabg 2020]
8,3827	623	Nanopartículas (12,63 nm)	Sol - gel	[Araujo 2021]
8,3828	723	Nanopartículas (16,35 nm)		
8,3835	823	Nanopartículas (23,84 nm)		
8,3836	923	Nanopartículas (33,22 nm)		



<i>a</i> (Å)	<i>T</i> (K)	Tipo de muestra	método de crecimiento	Ref.
8,3970	-	Polvo	-	[Doriguetto 2003]
8,3960	-	Nanoparticulas (40 nm)	Thermal reduction	[Lin 2014]
8,3920	-	Polvo (34 nm)	Microwave hydrothermal	[Kholam 2020]
8,3880	343	Polvo (14 nm)	Microemulsion with surfactants SDS	[Lu 2013]
8,3720		Polvo (16 nm)	Microemulsion with surfactants Brij30	
8,3710		Polvo (14 nm)	Microemulsion with surfactants DTAB	
8,3690		Polvo (15 nm)	Microemulsion with surfactants DEAB	
8,3700		Polvo (14 nm)	Microemulsion with surfactants DBAB	
8,3750		Polvo (14 nm)	Microemulsion with surfactants CTAB	
8,3790		Polvo (15 nm)	Microemulsion with surfactants (12-2-12)	
8,3790	653	Nanoparticulas (13,72 nm)	Thermal decomposition	[Trujillo 2015]
8,4071	473	Nanocristales (54 nm)	Synthesized using solvothermal	Anupama 2018]
8,3778	573	Polvo	-	[Finger 1986]
8,3900	323	Polvo (7,2 nm)	Wet chemical reduction	[Chaki 2015]
8,3970	-	-	-	[O'Neill 1994]
8,3970				
8,3941				
8,3930				
8,3950				
8,3949				
8,3950				
8,3940				
8,3958				
8,3950	0	Theoretical	DFT + U	[Odkhuu 2014]
8,3980	-	-	Solution of Fe(OH) ₂ in a reducing atmosphere	[Goss 1988]
8,3940	1423	Polvo	Sintering procedure generally used in the ceramic	[Perdew 2008]
8,3880	373	Nanoparticulas (11 nm)	Gel-to crystalline	[Ozkaya 2009]
8,3748	300	Nanoparticulas (11,3 nm)	Precipitation 1M NaOH	[Rodenbough 2016]
8,3712	363	Nanoparticulas (19,3 nm)		
8,3738	300	Nanoparticulas (12,5 nm)	Precipitation 1M NaOH + 1M NH ₃	
8,3723		Nanoparticulas (13,7 nm)	Precipitation 25% TMAOH	
8,3691	363	Nanoparticulas (20,2 nm)	Precipitation 1M NH ₃	
8,3790	573	Nanoparticulas (6 nm)	Iron oleate decomposition method	

8,4000	1698	Polvo (40 nm)	Solid-state reaction	[De Teresa 2007]
8,3900	323	Nanoparticulas (18,4 nm)	Ultrasonic-assisted in situ synthesis	[Feng 2011]
8,4000	300	Nanoparticulas (27,5 nm)	Hydrothermal reaction by using sodium	[Hao 2009]
8,3900	673	Polvo (14,4 nm)	Decomposed in atmosphere	[Panda 2001]
8,3970	373	Nanoparticulas (9 nm)	Precipitation processes	[Upadhyay 2016]
8,3970		Nanoparticulas (14 nm)		
8,4060		Nanoparticulas (27 nm)		
8,4070		Nanoparticulas (36 nm)		
8,4140		Nanoparticulas (53 nm)		
8,4054	473	Nanoparticulas (13,63 nm)	One-step solvothermal	[Li 2019]
8,3840	329	Nanoparticulas (42,25 nm)	Co-precipitation	[Malega 2018]
8,3940	773	Nanoparticulas (35 nm)	Conventional combustion	[Manikandan 2014]
8,3680	393	Nanoparticulas (19,8 nm)	Sonochemical	[Mohanraj 2017]
8,3920	823	Nanofibra (57 nm)	Electrospinning	[Huang 2015]
8,3750	323	Polvo (9, 1 nm)	Coprecipitation (FcP-NPs)	[Gholizadeh 2017]
8,4200	300	Cristales (22,55 nm)	Williamson–Hall and size-strain plot	[Ilyas 2019]
8,3681	673	Polvo	High-energy milling	[Gunanto 2018]
8,3980	773	Nanoparticulas (38 nm)	Carbothermal reduction	[Hu 2011]
8,4040	823	Nanoparticulas (42 nm)		
8,4310	923	Nanoparticulas (48 nm)		
8,4030	973	Nanoparticulas (59 nm)		
8,3990	923	Nanoparticulas (44 nm)		
8,3970	1423	Polvo	Ceramic	[Jin 2014]

B. Saturación magnética, parámetros hiperfinos y grado de inversión de las ferritas estudios reportados en la literatura.

MgFe₂O₄

M_s (emu/g)	B_{HF} (A) (T)	B_{HF} (B) (T)	IS (A) (mm/s)	IS (B) (mm/s)	QS (A) (mm/s)	IS (B) (mm/s)	B_{ext} (T)	T (K)	δ	Ref.
-	46,5	50,1	-	-	-	-	0	RT	0,56	[Angappan 2012]
22	47,3	56,9	0,127	0,222	0,107	0,134	6	4,2	0,7	[Da Dalta 2011]
24	47,2	57	0,108	0,24	0	0			0,79	
31	47	57,2	0,107	0,242	0	0			0,82	
50	50,99	53,47	0,25	0,36	-	-	5,5	3	0,9	[Šepelák 2006]
	47,71	50,75	0,25	0,36					0,69	
33,4	50,99	53,97	0,25	0,36					0,94	
-	47,91	50,94	0,13	0,24	-	-	5,5	293	0,917	[Šepelák 2000]
	50,97	53,95	0,24	0,35					0,904	
	50,94	53,95	0,24	0,35				6,4	0,856	
	51,02	53,95	0,24	0,35					0,756	
	48,16	50,95	0,13	0,24			0	293	0,913	
	51,01	53,94	0,25	0,35				6,4	0,91	
	47,92	50,95	0,13	0,24				293	0,859	
	47,81	50,95	0,13	0,24				293	0,759	
-	50,97	53,54	0,24	0,35	-	-	5,5	6,4	0,756	[Šepelák 2001]
26,9	48,16	50,01	0,13	0,24	-	-	0	293	0,913	[Šepelák 2003]
33,6	51,01	53,12	0,25	0,35			0	6,4	0,91	
-	50,97	53,14	0,24	0,35			5,5		0,904	
-	47,81	49,52	0,13	0,24			0	293	0,759	
36,7	50,94	52,58	0,24	0,35			0	6,4	0,758	
-	51,02	52,64	0,24	0,35			5,5		0,756	
-	50,2	52,5	-	-	-	-	-	90	-	[Greenberg 2017]
	42,4	46,9						50		
31,23										[Penchal 2016]
39,83										
51,8										
63,74										
73,65	42,97	47,79	0,36	0,33	0,09	0,05	-	300	0,55	[Kurian 2018]
27	52,4	54,3	0,34	0,47	0	0	8	10	0,88	[Sivakumara 2010]
-	52,4	54	0,33	0,48	0	0			0,819	
31	52	53,6	0,33	0,48	0	0			0,78	
-	50,99	53,47	-	-	-	-	5	3	0,906	[Bergmann 2006]
	47,75	50,76							0,688	
18,61	45,92	54,08	0,3	0,33	0,55	0,26	0	300	0,86	[Araujo 2021]
24,52	52,62	54,17	0,29	0,31	0,42	0,45			0,89	
29,42	42,44	45,58	0,28	0,29	0,02	0,02			0,9	
21,43	-	-	-	-	-	-	-	-	0,899	[Hussein 2015]



M_s (emu/g)	B_{HF} (A) (T)	B_{HF} (B) (T)	IS (A) (mm/s)	IS (B) (mm/s)	QS (A) (mm/s)	IS (B) (mm/s)	B_{ext} (T)	T (K)	δ	Ref.
-	48,6	45,5	0,26	0,67	-	-	0	RT	0,59	[Johnson 2016]
	48,7	45,6	0,28	0,66			0,1		0,52	
	46,4	43,1	0,28	0,62			0		0,53	
	47,7	45	0,28	0,63			0,1		0,59	
	46,5	44,2	0,27	0,58			0,1		0,54	
-	48,9	45,7	0,25	0,65	0	-0,01	0	300	0,74	[Doriguetto 2003]
	50,7	48,5	0,4	0,74	-0,01	-0,62		77	0,5	
	51,5	48,5	0,42	0,85	0,05	-0,46		4	0,5	
	51,5	48,1	0,42	0,88	0	-0,25	6	10	0,5	
41,4	49,247	45,929	0,26	0,62	0,02	0	0	RT	0,81	[Bao 2005]
14,2	49,064	45,773	0,28	0,665	0,02	0,01			0,47	
15,9	49,081	45,692	0,29	0,64	0,01	0,005			0,59	
-	48,947	45,381	0,3	0,63	0,02	0,325			0,52	
12,8	48,858	45,092	0,29	0,615	0	-0,02			0,46	
-	48,738	44,772	0,29	0,6	0	-0,025			0,41	
10,9	48,609	43,865	0,29	0,53	0,01	-0,155			0,39	
-4uB/fu	49	45,8	0,28	0,67	0	0	0	300	0,62	[Lin 2014]
4uB/fu	49,22	45,99	0,29	0,662	-0,018	0	0	300	0,74	[Lyubutin 2009]
-	48,96	45,84	0,281	0,667	-0,002	0,002			0,62	
-	49,1	44,5	0,35	0,46	0,03	-0,15	0	RT	-	[Khollam 2002]
70	48,6	45,5	0,35	0,72	0	0,02				
-	49,4	46,1	0,247	0,695	0	-0,02	0	RT	-	[Nakamura 2017]
-	47,9	46,9	0,26	0,56	-	-	-	-	-	[Baskakov 2017]
52,4	47,7	35,2	0,28	0,41	0,02	0,02	0	RT	0,14	[Lu 2013]
67,3	48,1	41,1	0,28	0,41	0	-0,02			0,21	
70,6	47,1	44,6	0,28	0,48	-0,04	0			0,23	
64,5	47,6	38,5	0,27	0,44	-0,01	-0,01			0,28	
-	47,7	41,3	0,28	0,5	-0,02	-0,01			0,36	
66,1	47,7	39,3	0,29	0,39	0,01	-0,02			0,34	
66	48,5	41,7	0,3	0,43	0	0	0,5			
50,3	47,4	39,2	-0,23	0,41	-0,01	0,5	0	RT	0,37	[Trujillo 2015]
-	48,72	45,34	0,197	0,535	-	-	0	RT	0,9	[Anupama 2018]
-	49,8	44	0,32	0,5	0	0	0	294	0,89	[Bustamante 2014]
	52,3	48	0,5	0,52	0,1	0		78	0,75	
	52,9	50,7	0,5	0,52	0	0		4,2	0,54	
-	49	45,9	0,27	0,66	0	0	0	295	0,52	[Dezsi 2008]
	50,3	47,9	0,37	0,77	0	0		120	0,56	
	50,4	46,5	0,38	0,795	0,01	0,365		115	0,59	
	50,7	47,15	0,39	0,83	0,01	0,2525		4,2	0,5	
	48,7	45,6	0,27	0,65	0	0		295	0,5	
	50,2	46,58	0,34	0,708	0,01	0,268		140	0,43	
	50,5	46,92	0,39	0,774	0,02	0,238		77	0,47	
-	50,7	47,2	0,42	0,804	0,01	0,232	0	4,2	0,43	[Dezsi 2008]
	47,1	44,6	0,29	0,61	0	0		295	0,49	
	48,3	44,16	0,32	0,678	-0,03	0,262		210	0,3	

	50,3	46,8	0,38	0,782	0,01	0,25		77	0,49	
	50,5	47,04	0,41	0,798	-0,01	0,232		4,2	0,41	
-	49,79	46,23	0,29	0,68	-0,013	-0,002	0	RT	-	[Panda 2001]
-	49,485	45,654	0,36	0,6875	-0,02	-0,063	0	RT	0,85	[Kamzin 2016]
-	48,9	45,9	0,26	0,67	0	0	0	300	0,49	[Shipilin 2014]
	49,3	42,16	0,32	0,512	-0,003	-0,024			0,59	
57,22	51	44	0,42	0,6	-0,08	-0,06	0	306	0,8	[Iyengarm 2014]
49,86	45,1	40	0,32	0,52	-0,02	-0,08		363	0,85	
-	50,8	48,4	0,25	0,66				100		[Kim 2014]
	50,4	47,8	0,24	0,63				150		
	50,1	47,3	0,2	0,61				200		
	49,7	46,7	0,18	0,57				250		
	49,2	45,9	0,16	0,54	-	-	0	297	-	
	48,5	45,1	0,13	0,52				350		
	47,4	43,6	0,1	0,47				400		
	46,3	42,2	0,06	0,43				450		
	44,8	40,5	0,02	0,39				500		
-	48,72	43,82	0,36	0,37	0,04	0,07	0	RT	-	[Singh 2012]
	49,7	44,5	0,34	0,49	-0,02	0,08		673		

C. Referencias

[Abraham 2018] A. Godlyn Abraham, A. Manikandan, E. Manikandan, S. Vadivel, S.K. Jaganathan, A. Baykal, P. Sri Renganathan. Enhanced magneto-optical and photocatalytic properties of transition metal cobalt (Co^{2+} ions) doped spinel MgFe_2O_4 ferrite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. (2018) 452, 380-388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.01.001>

[Angappan 2012] Angappan Sankaramahalingam and John Berchmans Lawrence. Structural, Optical, and Magnetic Properties of MgFe_2O_4 Synthesized with Addition of Copper. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. (2012) 452, 121-127. DOI: <https://doi.org/10.1080/15533174.2011.609500>

[Anupama 2018] A.V. Anupama, V. Kumaran and B. Sahoo. Application of monodisperse Fe_3O_4 submicrospheres in magnetorheological fluids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (2018) 67, 347-357. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.07.006>

[Araujo 2021] J.C.R.Araújo, S.Araujo-Barbosa, A.L.R.Souza, C.A.M.Iglesias, J.Xavier, P.B.Souza and C.C.Plá Cid. Tuning structural, magnetic, electrical, and dielectric properties of MgFe_2O_4 synthesized by sol-gel followed by heat treatment. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. (2021) 154, 110051. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110051>

[Aslibeiki 2017] B. Aslibeiki, G. Varvaro, D. Peddis and P. Kameli. Particle size, spin wave and surface effects on magnetic properties of MgFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of*

Magnetism and Magnetic Materials. (2017) 422, 7-12.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.057>

[Bao 2005] L. Bao, J.S. Jiang. Evolution of microstructure and phase of Fe_3O_4 in system of Fe_3O_4 -polyaniline during high-energy ball milling. *Physica B: Condensed Matter* (2005) 367, 182-187.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.06.014>

[Baskakov 2017] A.O. Baskakov, A.Yu. Solov'eva, Yu. V.Ioni, S.S. Starchikov, I.S.Lyubutin, I.I. Khodos, A.S. Avilov and S.P.Gubin. Magnetic and interface properties of the core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ nanocomposites. *Applied Surface Science* (2017) 422, 638-644.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.029>

[Bergmann 2006] I. Bergmann, V. Šepelák, K.D. Becker. Preparation of nanoscale MgFe_2O_4 via non-conventional mechanochemical route. *Solid State Ionics*. (2006) 177, 1865-1868.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.002>

[Bustamante 2014] Javier Bustamante Mamani, Lionel Fernel Gamarra, Giancarlo Espósito de Souza Brito. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 nanoparticles with perspectives in biomedical applications. *Mat. Res.* (2014) 17, 542-549.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000050>

[Candeia 2006] R.A.Candeia, M.A.F.Souza, M.I.B.Bernardi, S.C.Maestrelli, A.G.Souza and E.Longo. MgFe_2O_4 pigment obtained at low temperature. *Materials Research Bulletin*. (2006) 41, 183-190.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.07.019>

[Chaki 2015] S. H. Chaki, Tasmira J. Malek, M. D. Chaudhary, J. P. Tailor and M. P. Deshpande. Magnetite Fe_3O_4 nanoparticles synthesis by wet chemical reduction and their characterization. *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* (2015) 6, 035009.

DOI: <https://doi.org/10.1016/10.1088/2043-6262/6/3/035009>

[Chen 1999] Qi Chen, Adam J Rondinone, Bryan C. Chakoumakos, Z John Zhang. Synthesis of superparamagnetic MgFe_2O_4 nanoparticles by coprecipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. (1999) 194, 1-7.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00585-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00585-X)

[Da Dalta 2011] S. Da Dalta, A.S. Takimi, T.M. Volkmer, V.C. Sousa, C.P. Bergmann. Magnetic and Mössbauer behavior of the nanostructured MgFe_2O_4 spinel obtained at low temperature. *Powder Technology*. (2011) 210, 103-108.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.03.001>

[Dasa 2018] Harinarayan Dasa, Nipa Debnath. Controlled synthesis of dense MgFe_2O_4 nanospheres by ultrasonic spray pyrolysis technique: Effect of ethanol addition to precursor solvent. *Advanced Powder Technology*. (2018) 29, 283-288.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.11.014>

[De Teresa 2007] J.M. De Teresa, A. Fernández Pacheco, L. Morellon, J. Orna, J.A. Pardo, D. Serrate, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra. Magnetotransport properties of Fe₃O₄ thin films for applications in spin electronics. *Microelectronic Engineering*. (2007) 84, 1660-1664.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.01.120>

[Dezsi 2008] I. Dézsi, Cs. Fetzter, Á. Gombkötő, I. Szűcs, J. Gubicza, and T. Ungár. Phase transition in nanomagnetite. *Journal of Applied Physics*. (2008) 103, 104312
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2937252>

[Doriguetto 2003] A. C. Doriguetto, N. G. Fernandes, A. I. C. Persiano, E. Nunes Filho, J. M. Grenèche and J. D. Fabris. Characterization of a natural magnetite. *Physics and Chemistry of Minerals*. (2003) 30, 249–255.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s00269-003-0310-x>

[Feng 2011] Jie Feng, Jian Mao, Xiaogang Wen, Mingjing Tu. Ultrasonic-assisted in situ synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. (2011) 509, 9093-9097.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.053>

[Finger 1986] Larry W. Finger, Robert M. Hazen and Anne M. Hofmeister. High-Pressure crystal chemistry of spinel (MgAl₂O₄) and magnetite (Fe₃O₄): Comparisons with silicate spinels. *Physics and Chemistry of Minerals*. (1986) 13, 215–220.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00308271>

[Gholizadeh 2017] Ahmad Gholizadeh. A comparative study of physical properties in Fe₃O₄ nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods. *The American Ceramic Society*. (2017) 100, 3577-3588.
DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14896>

[Godbole 2015] R.V. Godbole, Pratibha Rao, P.S. Alegaonkar, Sunita Bhagwat. Influence of fuel to oxidizer ratio on LPG sensing performance of MgFe₂O₄ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. (2015) 215, 135-141.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.028>

[Goss 1988] C. J. Goss. Saturation magnetisation, coercivity and lattice parameter changes in the system Fe₃O₄-γFe₂O₃, and their relationship to structure. *Physics and Chemistry of Minerals*. (1988) 16, 164–171.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00203200>

[Greenberg 2009] E. Greenberg, G. Kh. Rozenberg, W. Xu, R. Arielly, M. P. Pasternak, A. Melchior, G. Garbarino and L. S. Dubrovinsky. On the compressibility of ferrite spinels: a high-pressure X-ray diffraction study of MFe₂O₄ (M=Mg, Co, Zn). *High Pressure Research*. (2009) 764-779.
DOI: <https://doi.org/10.1080/08957950903424424>

[Greenberg 2017] E. Greenberg, W. M. Xu, M. Nikolaevsky, E. Bykova, G. Garbarino, K. Glazyrin, D. G. Merkel, L. Dubrovinsky, M. P. Pasternak, and G. Kh. Rozenberg. High-pressure magnetic, electronic, and structural properties of MFe_2O_4 ($M=Mg,Zn,Fe$) ferric spinels. *Phys. Rev. B* (2017) 97, 195150.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.195150>

[Gunanto 2018] Y. E. Gunanto, M. P. Izaak, E. Jobiliong, L. Cahyadi and W. A. Adi. High purity Fe_3O_4 from Local Iron Sand Extraction. *J. Phys.: Conf. Ser.* (2018) 1011, 012005.

DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1011/1/012005>

[Guo 2017] Yuan Guo, Guohui Qin, Erqian Liang, Mingwei Li, Chengyang Wang. MOFs-derived $MgFe_2O_4$ microboxes as anode material for lithium-ion batteries with superior performance. *Ceramics International*. (2017) 43, 12519-12525.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.124>

[Gupta 2011] R.K.Gupta and F.Yakuphanoglu. Epitaxial growth of $MgFe_2O_4$ (111) thin films on sapphire (0001) substrate. *Materials Letters*. (2011) 65, 3058-3060.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.091>

[Hao 2009] Hao Yan, Jiancheng Zhang, Chenxia You, Zhenwei Song, Benwei Yu and Yue Shen. Influences of different synthesis conditions on properties of Fe_3O_4 nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. (2009) 113, 46-52.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.06.036>

[Hu 2011] Ping Hu, Shengen Zhang, Hua Wang, De'an Pan, Jianjun Tian, Zhi Tang, Alex A. Volinsky. Heat treatment effects on Fe_3O_4 nanoparticles structure and magnetic properties prepared by carbothermal reduction. *Journal of Alloys and Compounds*. (2011) 509, 2316-2319.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.211>

[Huang 2015] Xiaogu Huang, Yunyun Chen, Jianghua Yu, Jing Zhang, Tianyi Sang, Gaixin Tao and Hongli Zhu. Fabrication and electromagnetic loss properties of Fe_3O_4 nanofibers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. (2015) 26, 3474–3478.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2857-y>

[Hussein 2015] Shaban I. Hussein, Ashraf S. Elkady, M.M. Rashad, A.G. Mostafa, R.M. Megahid. Structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles prepared via EDTA-based sol–gel reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. (2015) 379, 9-15.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.079>

[Ilyas 2019] Sultan Ilyas, Heryanto, Bualkar Abdullah and Dahlang Tahir. X-ray diffraction analysis of nanocomposite Fe_3O_4 /activated carbon by Williamson–Hall and size-strain plot methods. *Nano-Structures & Nano-Objects*. (2019) 20, 100396.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100396>

[Iyengar 2014] Srividhya J. Iyengar, Mathew Joy Chandan Kumar Ghosh, Subhrajyoti Dey, Ravinder K. Kotnala and Swapankumar Ghosh. Magnetic, X-ray and Mössbauer studies on magnetite/maghemite core-shell nanostructures fabricated through an aqueous route. *RSC Adv.* (2014) 4, 64919-64929.

DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA11283K>

[Jin 2014] Sam Jin Kim, Chul Sung Kim and Eun Joo Hahn. Mössbauer studies on superexchange interactions in Fe_3O_4 . *Journal of the Korean Physical Society.* (2014) 64, 852-856.

DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.64.852>

[Johnson 2016] C. E. Johnson, J. A. Johnson, H. Y. Hah, M. Cole, S. Gray, V. Kolesnichenko, P. Kucheryavy and G. Goloverda. Mössbauer studies of stoichiometry of Fe_3O_4 : characterization of nanoparticles for biomedical applications. *Hyperfine Interactions.* (2016) 237

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10751-016-1277-6>

[Kamzin 2016] A. S. Kamzin. Mössbauer investigations of Fe and Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for hyperthermia applications. *Physics of the Solid State.* (2016) 58, 532-539.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783416030161>

[Khollam 2002] Y. B. Khollam, S.R Dhage, H.S Potdar, S.B Deshpande, P.P Bakare, S.D Kulkarni, S.K Date. Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite (Fe_3O_4) powders. *Materials Letters.* (2002) 56, 571-577.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00554-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00554-2)

[Kim 2014] Sam Jin Kim, Chul Sung Kim and Eun Joo Hahn. Mössbauer studies on superexchange interactions in Fe_3O_4 . *Journal of the Korean Physical Society.* (2014) 64, 852-856.

DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.64.852>

[Klemme 2005] Stephan Klemme and Martin Ahrens. Low-temperature heat capacity of magnesio ferrite (MgFe_2O_4). *Physics and Chemistry of Minerals.* (2005) 32, 374-378.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00269-005-0003-8>

[Kohsari 2018] Khalil Kohsari, Reza Norouzbeigl. Impregnated active layer combustion synthesis of nano MgFe_2O_4 using green template. *Ceramics International.* (2018) 44, 19227-19235.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.147>

[Kurian 2018] Jessyamma Kurian M. Jacob Mathew. Structural, optical and magnetic studies of CuFe_2O_4 , MgFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles prepared by hydrothermal/solvothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* (2018) 451, 121-130.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.124>

[Li 2019] Xia Li, Er Liu, Zhi Zhang, Zhan Xu and Feng Xu. Solvothermal synthesis, characterization and magnetic properties of nearly superparamagnetic Zn-doped Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. (2019) 30, 3177–3185.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00640-y>

[Lin 2014] C-R Lin, Y-T Tseng, S G Ovchinnikov, R D Ivantsov, I S Edelman, A S Fedorov, A A Kuzubov, D A Fedorov, S. S. Starchikov and I S Lyubutin. Fe₃S₄ and Fe₃O₄ magnetic nanocrystals: magneto-optical and Mössbauer spectroscopy study. *Materials Research Express*. (2014) 1, 025033.

DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/2/025033>

[Lu 2013] Ting Lu, Junhu Wang, Jie Yin, Aiqin Wang, Xiaodong Wang and Tao Zhang. Surfactant effects on the microstructures of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by microemulsion method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. (2013) 436, 675-683.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.08.004>

[Lyubutin 2009] I. S. Lyubutin, C. R. Lin², Yu. V. Korzhetskiy, T. V. Dmitrieva and R. K. Chiang. Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of hematite/magnetite nanocomposites. *Journal of Applied Physics*. (2009) 106, 034311.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3194316>

[Mahato 2017] Dev K. Mahato, S. Banerjee. Dielectric characteristics of MgFe₂O₄ ferrite prepared by sol-gel auto-combustion method. *Materials Today: Proceedings*. (2017) 4, 5525-5531.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.008>

[Malega 2018] Ferni Malega, I Putu Tedy Indrayana, Edi Suharyadi. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE MICROSTRUCTURE AND FUNCTIONAL GROUP BOND OF Fe₃O₄ NANOPARTICLES FROM NATURAL IRON SAND IN TOBELO NORTH HALMAHERA. *Jurnal Ilmiah Pendidikan Fisika Al-BiRuNi*. (2018) 07, 13-22.

DOI: <https://doi.org/10.24042/jipfalbiruni.v7i2.2913>

[Manikandan 2014] A. Manikandan, J. Judith Vijaya, J. Arul Mary, L. John Kennedy, A. Dinesh. Structural, optical and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile microwave combustion method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (2014) 20, 2077-2085.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.035>

[Mohanraj 2017] Kannusamy Mohanraj and Ganesan Sivakumar. Synthesis of γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ and Copper Doped Fe₃O₄. Nanoparticles by Sonochemical Method *Sains Malaysiana*. (2017) 46, 1935–1942.

DOI: <http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2017-4610-32>

[Nakamura 2017] Shin Nakamura, Takaya Mitsui, Kosuke Fujiwara, Naoshi Ikeda, Masayuki Kurokuzu, and Susumu Shimomura. Crystal-Site-Selective Spectrum of Fe_3O_4 Obtained by Mössbauer Diffraction. *J. Phys. Soc. Jpn.* (2017) 14, 023706.
DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.86.023706>

[O'Neill] H. St. C. O'Neill and W. A. Dollase. Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , Fe_3O_4 and the temperature dependence of the cation distribution in ZnAl_2O_4 . *Physics and Chemistry of Minerals.* (1994) 20, 541–555.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00211850>

[Odkhuu 2014] Dorj Odkhuu, Purev Taivansaikhan, Won Seok Yun, and Soon Cheol Hong. A first-principles study of magnetostrictions of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics* (2014) 115, 17A916.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4863811>

[Ozkaya 2009] Tevhide Ozkaya, Muhammet, S. Toprak, Abdulhadi Baykal, Hüseyin Kavas, Yüksel Köseoğlu, Bekir Aktaş. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles at 100 °C and its magnetic characterization. *Journal of Alloys and Compounds.* (2009) 472, 18-23.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.101>

[Pal 2016] Jitendra Pal Singh, Sung Ok Won, Weon Cheol Lim, Ik-Jae Lee K.H. Chae. Electronic structure studies of chemically synthesized MgFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Molecular Structure.* (2016) 1108, 444-450
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.12.002>

[Panda 2001] R.N. Panda, N.S. Gajbhiye and G. Balaji. Magnetic properties of interacting single domain Fe_3O_4 particles. *Journal of Alloys and Compounds*, (2001) 326, 50-53.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01225-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01225-7)

[Penchal 2016] M. Penchal Reddy, R.A. Shakoar, A.M.A. Mohamed, M.Gupta and Q.Huang. Effect of sintering temperature on the structural and magnetic properties of MgFe_2O_4 ceramics prepared by spark plasma sintering. *Ceramics International* (2016) 42, 4221-4227.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.097>

[Perdew 2008] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* (2008) 100, 136406.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>

[Rezlescu 2014] N. Rezlescu, E. Rezlescu, L. Sachelarie, P.D. Popa and C. Doroftei. Structural and catalytic properties of mesoporous nanocrystalline mixed oxides containing magnesium. *Catalysis Communications.* (2014) 46, 51-56.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.11.021>

[Rin 2014] C-R Lin, Y-T Tseng, S G Ovchinnikov, R D Ivantsov, I S Edelman, A S Fedorov, A A Kuzubov, D A Fedorov, S. S. Starchikov and I S Lyubutin. Fe₃S₄ and Fe₃O₄ magnetic nanocrystals: magneto-optical and Mössbauer spectroscopy study. *Materials Research Express*. (2014) 1, 025033.

DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/2/025033>

[Rodenbough 2016] Philip P. Rodenbough, Chengjunyi Zheng, Yuxuan Liu, Chenyuan Hui, Yuxuan Xia, Ziyang Ran, Yanjun Hu, Siu-Wai Chan. Lattice Expansion in Metal Oxide Nanoparticles: MgO, Co₃O₄, & Fe₃O₄. *Journal of the American Ceramic Society*. (2016) 100, 384-392.

DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14478>

[Šepelák 2000] V. Šepelák, K. D. Becker, D. Baabe and F. J. Litterst. Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite. *Journal of Applied Physics*. (2000) 88, 5884-5893.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1316048>

[Šepelák 2001] V. Šepelák, D. Schultze, F. Krumeich, U. Steinike, K.D Beckere. Mechanically induced cation redistribution in magnesium ferrite and its thermal stability. *Solid State Ionics*. (2001) 141-142, 677-682.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00777-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00777-9)

[Šepelák 2003] V. Šepelák, D. Baabe, D. Mienert, F.J. Litterst, K.D.Becker. Enhanced magnetisation in nanocrystalline high-energy milled MgFe₂O₄. *Scripta Materialia*. (2003) 48, 961-966.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00600-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00600-0)

[Šepelák 2006] Vladimír Šepelák, Armin Feldhoff, Paul Heitjans, Frank Krumeich, Dirk Menzel, Fred Jochen Litterst, Ingo Bergmann, and Klaus Dieter Becker. Nonequilibrium Cation Distribution, Canted Spin Arrangement, and Enhanced Magnetization in Nanosized MgFe₂O₄ Prepared by a One-Step Mechanochemical Route. *Chem. Mater.* (2006) 18, 3057-3067.

DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0514894>

[Shipilin 2014] M. A. Shipilin, I. N. Zakharova, A. M. Shipilin and V. I. Bachurin. Mössbauer studies of magnetite nanoparticles. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. (2014) 8, 557-561.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S1027451014030343>

[Singh 2012] L. Herojit Singh, R. Govindaraj, G. Amarendra, and C. S. Sundar. Point defects aspect of magnetite nano particles as studied by Mössbauer spectroscopy. *AIP Conference Proceedings*. (2012) 1447, 445-446.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4710071>

[Sivakumara 2010] N. Sivakumara, A. Narayanasamy, J.M. Grenecheb, R.Murugaraj, Y.S. Lee. Electrical and magnetic behaviour of nanostructured MgFe₂O₄ spinel ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*. (2010) 504, 395-402.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.125>

[Sumangala 2018] Sumangala T.P. Effect of synthesis method and morphology on the enhanced CO₂ sensing properties of magnesium ferrite MgFe₂O₄. *Ceramics International*. (2018) 44, Pages 18578-18584.

[Trujillo 2015] J S Trujillo Hernandez, A Aragón Muriel, J A Tabares, G A Pérez Alcázar and A Bolaños. Preparation of Fe₃O₄ Nanoparticles and Removal of Methylene Blue through Adsorption. *Journal of Physics: Conference Series*. (2015) 614, 012007.
DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/614/1/012007>

[Upadhyay 2016] Sneha Upadhyay, Kinnari Parekh and Brajesh Pandey. Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. (2016) 678, 478-485.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.279>

[Wang 2020] Xiaohui Wang Xucai Kan. Characterization of microstructure and magnetic properties for Co²⁺ ions doped MgFe₂O₄ spinel ferrites. *Materialstoday Communications*. (2020) 25, 101414.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101414>

[Zimnol 1997] M.Zimnol, A.Graff, H.Sieber, S.Senz, S.Schmidt, R.Mattheis, D.Hesse. Structure and morphology of MgFe₂O₄ epitaxial films formed by solid state reactions on MgO(100) surfaces. *Solid State Ionics* (1997) 101-103, 667-672.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00321-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00321-4)