UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

***Propiedades Estructurales, Electrónicas y Magnéticas de
la Ferrita de Zn. Estructura Local y Orden Magnético***

Tesista:

MSc. Jhon Jaither Melo Quintero

Director:

Dr. Leonardo Antonio Errico

Codirectora:

Dra. Claudia E. Rodríguez Torres

Año:

2018

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Física

“Propiedades Estructurales, Electrónicas y Magnéticas de la Ferrita de Zinc. Estructura Local y Orden Magnético”

Tesis Doctoral presentada por

MSc. Jhon Jaither Melo Quintero

como requisito para obtener el título de

Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas (Área Física)

Jurado Calificador:

Dra. Laura C. Damonte (Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP e Instituto de Física La Plata-CCT-La Plata, CONICET).

Dr. Eitel L. Peltzer y Blancá (Facultad de Ingeniería, UNLP).

Dr. Ricardo Faccio (Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay).

La Plata, Marzo de 2018.

Tesis Doctoral sustentada por

MSc. Jhon Jaither Melo Quintero

como requisito parcial para obtener el título de
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas (Área Física)

Aceptada por el Departamento de Física

Dra. L. C. Damonte
Jurado

Dr. Leonardo Antonio Errico
Director

Dr. E. L. Peltzer y Blancá
Jurado

Dra. Claudia E. Rodríguez Torres
Co-Directora

Dr. R. Faccio
Jurado

Índice

Introducción.....	1
Referencias.	12
Capítulo 1. El Sistema en Estudio y Método de Cálculo.....	15
1.1. La Ferrita de Zinc (ZnFe_2O_4).....	15
1.2. Interacciones Magnéticas en ZFO. El Rol de los Defectos Estructurales.	17
1.3. La Teoría de la Funcional Densidad y el Método FP-LAPW.....	20
1.3.1. La Teoría de la Funcional Densidad.....	20
1.3.2. Las Ecuaciones de Kohn y Sham.	25
1.3.3. El Método FP-LAPW.....	26
1.4. Cálculos <i>Ab Initio</i> . Detalles Técnicos.	33
1.5. Propiedades Hiperfinas.....	35
1.6. Estimación del Error en los Cálculos.....	39
1.7. Referencias.	43
Capítulo 2. La Ferrita de Zinc Prístina.	49
2.1. Ordenamiento Magnético y Parámetros Estructurales.	49
2.2. Estructura Electrónica y Densidad de Estados.....	57
2.3. Parámetros Hiperfinos.....	65
2.4. Referencias.	69
Capítulo 3. La Ferrita de Zinc con Vacancias de Oxígeno ($\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32-\delta}$).	73
3.1. Propiedades Estructurales.....	74
3.2. Propiedades Magnéticas y Ordenamiento Magnético.....	77
3.3. Densidad de Estados.....	81
3.4. Parámetros Hiperfinos.....	83
3.5. Referencias.	86
Capítulo 4. La Ferrita de Zinc Invertida ($(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_\phi)[\text{Zn}_\phi\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32}$).....	89
4.1. Parámetros Estructurales.	90
4.2. Ordenamiento Magnético.	94
4.3. Densidad de Estados.....	97
4.4. Parámetros Hiperfinos.....	97
4.5. Referencias.	103
Capítulo 5. La Ferrita de Zinc con Vacancias de Oxígeno e Inversión, $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_\phi)[\text{Zn}_\phi\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32-\delta}$	105
5.1. Parámetros Estructurales.	105
5.2. Ordenamiento Magnético.	109

5.3. Densidad de Estados.....	111
5.4. Parámetros Hiperfinos.....	113
5.5. Teoría vs. Experimento. Estudio Mediante Espectroscopía Mössbauer de Polvos de ZFO en Función del Tratamiento Térmico de las Muestras.	115
5.6. Referencias.	119
Capítulo 6. Acoplamiento Magnético en la Ferrita de Zinc.	121
6.1. El Modelo de Heisenberg.	121
6.2. Cálculo de los J_n para la Ferrita de Zinc Prístina.....	124
6.3. Cálculo de los J_n de la Ferrita de Zinc con Vacancias de Oxígeno.	130
6.4. Cálculo de los J_n de la Ferrita de Zinc Invertida.....	131
6.5. Cálculo de los J_n de la Ferrita de Zinc con Vacancias de Oxígeno e Inversión.	137
6.6. Teoría Vs. Experimento. Curvas de Susceptibilidad Magnética y Predicciones <i>Ab Initio</i> y Monte-Carlo.	138
6.7. Referencias.	145
Capítulo 7. Conclusiones.....	147
7.1 Referencias.	152
Apéndice. Espectroscopía Mössbauer.	153
Publicaciones.....	173
Agradecimientos.	177

Introducción.

Los óxidos de metales de transición presentan una increíblemente amplia variedad de comportamientos. Pueden ser aisladores, semiconductores, metálicos o presentar propiedades tales como ferroelectricidad, magnetismo o súper-conductividad. Los defectos (vacancias, inversión, distorsiones, impurezas sustitucionales o intersticiales, efectos de superficie, etc.) cumplen un rol protagónico en la variedad de propiedades que presentan estos sistemas, por lo cual el estudio y comprensión de la influencia de los defectos sobre sus propiedades es fundamental para el control y la obtención de nuevas funcionalidades.

En particular, una nueva rama de la electrónica, la espintrónica, busca materiales que sean semiconductores y ferromagnéticos a temperatura ambiente para integrarlos a heteroestructuras que funcionen como válvulas o filtros de espín. En el marco de la búsqueda de nuevos materiales que resulten semiconductores y magnéticos, los óxidos han acaparado la atención de la comunidad científica en la última década. En este marco, se ha reportado magnetismo en grafito [Esquinazi, 2003] y posteriormente se observó el fenómeno de ferromagnetismo en óxidos no magnéticos, como ZnO, TiO₂, SnO₂, o HfO₂ [Stoneham, 2010; Sundaresan, 2006; Fukumura, 2005; Wang, 2012]. Asimismo, se han reportado algunos resultados sobre la aparición de ferromagnetismo en polvos y películas de TiO₂ dopados con iones no magnéticos como N [Drera, 2010; Cruz, 2009], C [Ye, 2009] o Cu [Duhalde, 2005]. Estos resultados experimentales han disparado nuevas cuestiones acerca del origen del ferromagnetismo en los óxidos semiconductores.

El conjunto de resultados experimentales muestra que una de las posibles causas del ferromagnetismo en estos óxidos se origina en la concentración y la distribución inhomogénea de las vacancias de oxígeno, las cuales pueden estar, en una cierta región del material en una cantidad lo suficientemente elevada como para dar lugar a un acoplamiento ferromagnético [Yoon, 2006; Osorio, 2007; Mudarra, 2014; Mudarra, 2015], 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]. Un ejemplo de esto es el caso de ZnFe₂O₄, sistema para el cual se ha demostrado experimentalmente (mediante dicroísmo circular magnético, XMCD), que la formación de vacancias de oxígeno podría ser una de las razones más importantes de la inducción de ferromagnetismo [Rodríguez, 2011; Rodríguez, 2014].

En particular, los óxidos con estructura de espinela (XY_2O_4 , X: Zn, Fe, Co, Ni, Al, Mg, Ti, entre otros; Y: Al, Ga, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Cu, etc. [Smit, 1959]) comprenden una clase importante de compuestos con una gran variedad de propiedades electrónicas y magnéticas que los hacen muy interesantes en diferentes campos de aplicación tecnológica [Jin, 2014; Kajiwara, 2010; Rodríguez, 2011; Johnston, 1976; McCallum, 1976; Vandenberghe, 1989; Niyafar, 2014]. Un subgrupo particular de la familia de estos óxidos son las ferritas (XFe_2O_4 , X: Zn, Fe, Co, Ni, Ti, Mg entre otros), las cuales 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 bajo ancho de gap de energía o aisladores a bajas temperaturas), las ferritas han sido utilizadas en una serie de aplicaciones tecnológicas tales como dispositivos de microondas, de grabación magnética y magnetoóptica, y de almacenamiento masivo de información [Niyafar, 2014; Pandey, 2015; Jin, 2014; Yao, 2016], y como sensores de gases [Zhou, 2015], en fotocátalisis [Qiu, 2004], celdas solares [Habibi, 2013] y baterías de litio [Yue, 2015].

Las espínelas, y las ferritas en particular, cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras y se caracterizan por su arreglo atómico de dos sitios para los cationes: sitios *A* (coordinación tetraédrica de oxígeno) y sitios *B* (coordinación octaédrica de oxígeno). Se pueden distinguir dos tipos básicos de ferritas, las normales y las invertidas. En el primer caso, los iones X ocupan el sitio *A* y los Fe el sitio *B*. En el caso de las ferritas invertidas los iones X y Fe ocupan los sitios *B* en igual proporción. Existen también casos de inversión parcial. Este tipo de óxidos complejos son ferrimagnetos con dos tipos de subredes, las formadas por los sitios *A* y por los sitios *B*. Las propiedades magnéticas dependen entonces fuertemente de la distribución de cationes en la red.

En las ferritas el acoplamiento magnético entre los cationes metálicos se da vía súper-intercambio mediado por los átomos de oxígeno de la estructura, dando como resultado acoplamientos *A-O-A*, *B-O-B* y *A-O-B* (*A* y *B* representan los sitios estructurales) [Suzuki, 2001]. En los casos en que X sea un metal no magnético (Zn, Ti, etc.) y la ferrita sea normal, se presentan sólo interacciones *B-O-B*. Sin embargo, aunque la ferrita en cuestión sea normal, dependiendo del método y condiciones de crecimiento de la muestra, o cuando se reducen las dimensiones del sistema (nanopartículas [Pandey, 2015]) pueden inducirse fases meta-estables con un arreglo desordenado de iones X y Fe en los sitios *A* y

B y formación de defectos [Nakashima, 2012]. Esto produce cambios en la interacción Fe-Fe y por ende en la respuesta magnética del sistema. La relación entre estas respuestas y los tipos y concentración de defectos es un tema abierto y es precisamente el punto al que pretende aportar esta Tesis.

Dentro del conjunto de ferritas que han sido estudiadas para su posible aplicación en el campo de la espintrónica, la ferrita de zinc (ZnFe_2O_4 , ZFO) es uno de los compuestos que más se destaca debido a sus interesantes y poco entendidas propiedades electrónicas y magnéticas [Jin, 2014; Rodríguez, 2011; Vedernikova, 2015]. ZFO se caracteriza por ser un semiconductor paramagnético a temperatura ambiente, pero dependiendo de las condiciones de crecimiento de la muestra y de los defectos estructurales inducidos, sus propiedades electrónicas y magnéticas pueden cambiarse, de forma tal de alterar su resistividad, incrementar el momento magnético (μ) o favorecer el ferrimagnetismo. Esto hace que esta ferrita sea un sistema de gran interés en el marco del diseño y fabricación de estructuras multicapas capaces de generar y conducir corrientes con polarización de espín [Rodríguez, 2011].

La ferrita de zinc posee una estructura tipo espinela normal, por lo cual los ocho sitios tetraédricos *A* se encuentran ocupados por iones de Zn^{2+} y los dieciséis sitios octaédricos *B* por iones Fe^{3+} [Smit, 1959]. El súper-intercambio entre los átomos de Fe en la subred de sitios *B* se da por súper-intercambio mediado por los átomos de O, el cual es muy débil, dando lugar a una muy baja temperatura de orden en comparación con otras ferritas. Adicionalmente, los sitios *B* ocupados por los iones magnéticos de la estructura de la espinela normal forman una red de tetraedros conectados por el vértice similar a la de los pirocloros y las fases de Laves C15, sistemas caracterizados por presentar frustración geométrica y estados fundamentales inusuales (vidrio de espín, hielo de espín, etc. [Kamazawa, 2003]). Teniendo en cuenta las similitudes de estas estructuras con la de la subred de sitios *B* de la espinela y asumiendo que los sitios *A* están ocupados por iones no magnéticos (lo que es lo mismo que decir que sólo están presentes las interacciones de tipo B-B), entonces es esperable que ZFO normal y libre de defectos (prístina) presente frustración topológica [Yamada, 2002; Kamazawa, 1999].

Muchos grupos han estudiado las propiedades magnéticas de ZFO empleando diferentes métodos experimentales. Sin embargo, los resultados experimentales son contradictorios y la configuración de espín de ZFO es incierta [Kamazawa, 2003]. Por lo

general, se afirma en la literatura (ver por ejemplo [Pandey, 2015]) que ZFO es paramagnética a temperatura ambiente y antiferromagnética por debajo de 10.5 K. Esta afirmación se basa en que las curvas de susceptibilidad magnética presentan un máximo bien definido a esa temperatura, el cual se asocia con la temperatura de Neel del sistema (T_N). Sin embargo, como veremos, la situación es más compleja.

En 2002 Schiessl et al. [Schiessl, 1996] reportaron un muy detallado estudio de las propiedades magnéticas de ZFO empleando diferentes técnicas experimentales (difracción de neutrones, espectroscopía Mössbauer y rotación/relajación de muón-espín) en muestras de ZFO de muy alta calidad. Los autores reportan que los difractogramas obtenidos a 300 K (estado paramagnético), 12 K y 4.2 K (estado magnéticamente ordenado o al menos parcialmente ordenado) se reproducen bien con la estructura normal de la espinela (grupo espacial $Fd3m$), con un parámetro de red $a=8.4599_5$ Å y un parámetro posicional $u=0.2595_2$ (este parámetro determina la posición de los oxígenos en la celda unidad de las espinelas). La contracción térmica del sistema entre 300 y 4.2 K es de 1×10^{-3} , sin cambio de fase ni estructura hasta temperaturas por debajo de 1 K. La ocupación de los sitios tetraedrales ($8a$) y octaedrales ($16d$) de la estructura para las muestras estudiadas por Schiessl et al. Fue de 7.9_2 para el Zn y de 16.0_2 para los átomos Fe. Para los oxígenos se obtuvo una ocupación de 32.05_{44} . Estos resultados indican que se trata de muestras estequiométricas, y que no hay inversión, o al menos el grado de inversión está por debajo del límite de detección. Debe destacarse que éste es el único trabajo en la literatura en que se especifica de forma clara el nivel de defectos e inversión de la muestra.

Los resultados obtenidos por Schiessl et al. en sus experimentos de difracción de neutrones se pueden dividir en dos regiones de temperaturas. Por encima de 10.5 K, y hasta temperaturas tan altas como 100 K, en donde se observan en los difractogramas picos adicionales difusos y ensanchados de origen magnético. Estos picos fueron explicados a partir de un modelo en el cuál pequeñas regiones exhiben comportamiento súper-antiferromagnético originado por un orden de corto alcance (OMCA). Por debajo de 10.5 K los resultados muestran la coexistencia de un orden magnético de largo alcance (OMLA) que coexiste con el OMCA. Aún a temperaturas tan bajas como 4.2 K cerca del 20% de la muestra exhibe orden de corto alcance y el sistema permanece (al menos parcialmente) magnéticamente desordenado. Por lo tanto, el pico bien definido a alrededor de 10.5 K observado en las curvas de susceptibilidad estática no corresponde a la temperatura de

Neel en el sentido corriente. Otra conclusión importante que se puede extraer de los resultados es que las estructuras magnéticas de corto y largo alcance son básicamente similares, pero no precisamente las mismas.

En el año 1999 Kamazawa et al. [Kamazawa, 1999; Usa, 2004] comenzaron una serie de experimentos mediante difracción de neutrones en muestras de ZFO. A diferencia de los estudios de Schiessl et al. previamente discutidos (en los cuales se emplearon muestras policristalinas), Kamazawa et al. logran crecer monocristales de alta calidad con el tamaño suficiente para ser empleados en sus experimentos de difracción de neutrones. En estos trabajos, se vuelve a encontrar que el sistema permanece magnéticamente desordenado (al menos parcialmente) a temperaturas tan bajas como 1.5 K. Más aún, los resultados muestran que los picos de Bragg asociados al orden (parcial) de largo alcance se vuelven menos intensos y el ancho a la altura media de los mismos crece a medida que se purifican las muestras, resultado que sugiere que el orden de largo alcance es gobernado por el desorden atómico (defectos). Esto permite interpretar a la ferrita ZFO como un sistema intrínsecamente frustrado con interacciones a primeros vecinos antiferromagnéticas. Lamentablemente, en estos trabajos nunca se indica el grado de inversión ni la posible concentración de defectos.

Pese a estos aparentemente sólidos resultados, medidas de susceptibilidad magnética estática $\chi(T)$ aportan nuevos resultados contradictorios [Yamada, 2002]. En el caso de materiales que presentan frustración como los pirocloros y las Fases de Laves C15, la temperatura de Curie-Wiess (θ_{CW}) es negativa, tal como en sistemas antiferromagnéticos [Shiga, 1993; Raju, 1992]. Sin embargo, para el caso de ZFO prístina se obtiene un valor positivo (para θ_{CW} del orden de 120 K) al extrapolar $\chi^{-1}(T)$ entre 50 y 300 K. Este resultado está en contradicción con la hipótesis básica de interacción antiferromagnética a primeros vecinos en sistemas de espín frustrados.

A fin de resolver las discrepancias y de entender las interacciones magnéticas en ZFO, Y. Yamada et al. [Yamada, 2002] realizan un análisis, basado en un modelo de Heisenberg de espines clásicos, de los resultados obtenidos en los experimentos de difracción de neutrones realizados sobre muestras monocristalinas. De este estudio se concluye que la frustración ocurre entre terceros vecinos acoplados antiferromagnéticamente, mientras que la interacción a primeros vecinos es ferromagnética. Por lo tanto, es

posible pensar en configuraciones magnéticas formadas por pequeños “clústeres” (agrupamientos) de espines acoplados ferromagnéticamente entre sí, y arreglados antiferromagnéticamente con otros clústeres por debajo de la temperatura de cúspide (10.5 K). En este sentido, en los trabajos de Yamada Y. [Yamada, 2002] y Tomiyazu K. [Tomiyazu, 2011] se proponen modelos de molécula de espín que son consistentes con los datos obtenidos de dispersión de neutrones [Kamazawa, 2003]. Una molécula de espín se refiere a un clúster de espines auto-organizado en una forma geométrica, tal como en una molécula atómica. La correlación intramolecular entre los espines que forman la molécula es mucho menor que la correlación intermolecular.

Más recientemente, M. A. Hakim et al. [Hakim, 2011] reportaron resultados de experimentos de magnetización DC en ZFO. Los resultados muestran que las curvas obtenidas al enfriar en presencia de un campo externo (“field-cooled”, FC) y sin campo externo (“zero field-cooling”, ZFC) presentan divergencias a bajas temperaturas, lo cual indica un estado “congelado” con una temperatura de congelación T_F del orden de 21 K. Este resultado sugiere que ZFO presenta una fase tipo vidrio de espín a bajas temperaturas. Un vidrio de espín es un sistema magnéticamente desordenado que presenta un alto grado de frustración en el cual el espín de cada electrón se “congela” en una dirección aleatoria por debajo de T_F [Cannella, 1972]. Por frustración se entiende la imposibilidad de un sistema para alcanzar un único estado de mínima energía (estado fundamental). Un vidrio de espín contiene muchos estados meta-estables separados por una barrera de potencial con una energía del orden de T_F , siendo K la constante de Boltzmann [Kirkpatrick, 1978]. Una vez que el sistema cae en uno de estos estados meta-estables, no puede alcanzar un estado de menor energía a energías térmicas por debajo de T_F .

En el caso de las ferritas, la interacción entre los sitios A y B (J_{AB}) es mucho más fuerte que la interacción entre los sitios B (J_{BB}) y entre los sitios A (J_{AA}). Es decir, $J_{AB} \gg J_{AA} \gg J_{BB}$. Sin embargo, cuando la concentración de iones magnéticos en el sitio A es muy baja (o nula, como es el caso de ZFO normal y prístina), 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. Para entender la relación entre propiedades magnéticas y este tipo de defectos es necesaria una combinación de técnicas experimentales que brinden información complementaria entre sí y modelos teóricos realistas, tal como se realizará en esta Tesis.

Desde el punto de vista teórico, los estudios de la ferrita de Zn son escasos y en general se han limitado a estudiar propiedades estructurales y electrónicas (por ejemplo, la estructura de bandas y el gap) para el caso de la estructura prístina y normal. Otro punto faltante en la literatura es como dependen estas propiedades de la configuración de espín, ya que en general se reportan estudios sólo para los casos ferromagnéticos y estados antiferromagnéticos de muy alta simetría [Singh, 2001; Soliman, 2011]. El efecto de reducir la simetría de la configuración de espín ha sido estudiado sólo por Soliman S. et al. [Soliman, 2011], pero sólo para estudiar el efecto de la simetría sobre la estructura de bandas del sistema. A estos trabajos, se debe agregar el estudio mediante técnicas *ab initio* y un modelo de espines clásico de Heisenberg realizado por Ching Cheng [Cheng, 2008] para estudiar la interacción entre átomos de Fe en ZFO normal y prístina. De los resultados obtenidos, Ching Cheng predice que ZFO normal presenta frustración topológica y que el sistema permanecerá en un estado paramagnético aún a 0 K.

Además, muy pocos trabajos han reportado estudios teóricos en el caso de ZFO con defectos. Jinhuan Yao et al. [Yao, 2016] reportaron el efecto de vacancias de Zn, Fe y O sobre las propiedades estructurales y electrónicas de ZFO. En este trabajo no se indica que configuración de espín se empleó y, como se verá, presenta resultados muy discutibles. En este aspecto, un trabajo más relevante a los fines de esta Tesis es el publicado por C. Rodríguez Torres et al. [Rodríguez, 2014]. En este trabajo se mostró la importancia de las vacancias de oxígeno en la aparición de acoplamiento ferromagnético local entre átomos de Fe localizados en los sitios *B* de la estructura espinela. Este acoplamiento da lugar a un ordenamiento ferrimagnético con una temperatura de Curie por encima de 300 K (temperatura a la cual ZFO normal y sin defectos es paramagnético). Estas conclusiones se obtuvieron a partir de un estudio teórico-experimental. El estudio experimental se basó en medidas de dicroísmo circular magnético en los bordes *L* del Fe realizadas sobre nanopartículas y películas delgadas de ZFO con diferentes concentraciones de vacancias de oxígeno. Los resultados obtenidos fueron analizados a la luz de cálculos *ab initio*, que

permitieron confirmar el rol de las vacancias de oxígeno en la respuesta ferrimagnética de este sistema, mostrando que éste es otro ejemplo más del fenómeno de magnetismo inducido por defectos, tal como el caso de TiO_2 y SnO_2 dopados con Fe [Mударra, 2014; Mударra, 2015].

A fin de entender en profundidad las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas y el orden magnético del estado fundamental de ZFO prístina (normal y sin defectos) y con defectos (vacancias de oxígeno e inversión catiónica), en este trabajo de Tesis se presenta un estudio mediante cálculos *ab initio*, con un fuerte apoyo experimental de este sistema. Los cálculos se realizaron mediante el método Full Potential Augmented Plane Waves (ondas planas aumentadas y linearizadas a potencial completo, FP-LAPW por sus siglas en inglés), el cual es uno de los métodos más confiables y precisos para la determinación de la estructura electrónica de sólidos. Estos cálculos se realizaron empleando la aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) y GGA+ U para describir el potencial de correlación e intercambio. Aquí se discute con detalle la validez de ambas aproximaciones y la dependencia de los resultados con el valor del parámetro externo (arbitrario) U y como seleccionar el valor físicamente adecuado del mismo. En todos los casos se consideraron configuraciones de espín ferromagnética y diferentes configuraciones ferrimagnéticas y antiferromagnéticas, y se calcularon las energías totales, las estructuras de bandas, y los parámetros hiperfinos (corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y campo hiperfino) en los sitios Fe. Los resultados obtenidos se compararon con resultados experimentales propios y otros reportados en la bibliografía.

Como se verá, en el caso de ZFO prístina se encontró que la superficie de energías de este sistema es complejo, caracterizado por mínimos locales separados por energías del orden de KT_F , sugiriendo frustración magnética y un comportamiento tipo vidrio de espín. Como se mostrará a lo largo de esta Tesis, las soluciones antiferromagnéticas son las de mínima energía, y para estas soluciones los valores de diferentes propiedades estructurales y electrónicas (parámetro de red, ancho de la banda prohibida del semiconductor y momento magnético) están en un excelente acuerdo con los reportados en la literatura (para el caso de la aproximación GGA+ U).

Se presenta también un estudio de propiedades hiperfinas en los sitios Fe de ZFO normal y prístina, lo que ha permitido interpretar por primera vez las dos interacciones hiperfinas observadas en experimentos Mössbauer realizados a 4.2 K. En base a los resultados se pudo atribuir una de las interacciones a configuraciones antiferromagnéticas y la otra interacción a la configuración ferromagnética de ZFO, pudiéndose entonces modelar al sistema como un conjunto de pequeños agrupamientos de espines alineados ferromagnéticamente inmersos en una estructura antiferromagnética de largo alcance, dando soporte al modelo de moléculas de espín.

En cuanto a los defectos, en primer lugar se estudió el caso de vacancias de oxígeno. En este caso se encontró que la presencia de las mismas favorece la aparición de soluciones ferrimagnéticas (la diferencia de energía entre la configuración antiferromagnética de menor energía y las ferrimagnéticas son menores al error de convergencia del cálculo). Esta solución corresponde al caso en que un Fe primer vecino al sitio de vacancia invierte su espín. Este resultado muestra que las vacancias de oxígeno (en una concentración y distribución adecuada) pueden favorecer la aparición de un momento magnético neto en la celda unidad de ZFO. Para este sistema con vacancias de oxígeno se estudiaron también como dependen el ancho de la banda prohibida, el parámetro de red, los momentos magnéticos y los parámetros hiperfinos con la presencia de vacancias de oxígeno. Los resultados de los cálculos en ZFO prístina y con defectos estructurales se contrastan con los obtenidos experimentalmente en colaboración con el grupo de las doctoras C. E. Rodríguez Torres y K. L. Salcedo Rodríguez, mediante caracterización MS en sitios Fe en polvos de ZFO que fueron tratados en vacío a diferentes temperaturas. Se demuestra que este análisis teórico-experimental permite cuantificar los cambios en las propiedades hiperfinas inducidos por las vacancias de oxígeno, y permiten interpretar los resultados experimentales obtenidos en muestras de ZFO tratadas en vacío para generar vacancias de oxígeno.

En cuanto a la inversión, los cálculos muestran que el sistema normal tiene menor energía que el invertido, en perfecto acuerdo con lo reportado en la literatura. Esto no implica que, dependiendo del método de preparación, pueden crearse muestras con algún grado de inversión en la misma. Del estudio de diferentes configuraciones de espín se encontró que en presencia de inversión catiónica la solución de menor energía corresponde a una solución ferrimagnética, en la cual un Fe primer vecino al sitio de inversión prefiere

invertir su espín. Es decir, la inversión favorece la aparición de soluciones con un momento magnético neto de $10.0 \mu_B$ por celda unidad. Este resultado fue explicado en el marco de un modelo simple para la interacción de súper-intercambio. Para este sistema se estudió como la inversión y el grado de inversión afectan al volumen de equilibrio, los momentos magnéticos, el ancho del gap (el sistema sigue siendo semiconductor pero el gap se reduce un 10% con respecto al sistema normal) y las interacciones hiperfinas en sitios Fe. Nuevamente, las predicciones *ab initio* se compararon con los resultados de experimentos Mössbauer propios obtenidos en muestras crecidas en diferentes condiciones. Se demuestra que este análisis teórico-experimental permite cuantificar los cambios en las propiedades hiperfinas inducidos por la inversión catiónica, lo cual permite identificar bajo qué condiciones se favorece la inversión catiónica.

El último caso de defectos estudiado fue la combinación de inversión catiónica con vacancias de oxígeno. El primer paso de este estudio fue determinar la localización de la vacancia con respecto al sitio de inversión. Un primer resultado importante es que la presencia de vacancias de oxígeno disminuye la energía necesaria para producir inversión. En cuanto al estado magnético, lo que se encontró en este caso es que las soluciones ferrimagnéticas, en las cuales se invierte el espín de un Fe vecino a la vacancia de oxígeno o el de un Fe primer vecino al Fe en sitio A, tienen menor energía que las soluciones antiferromagnéticas. Pero la configuración de energía mínima es aquella en que se invierten los espines de ambos átomos de Fe, caracterizada por un momento magnético neto de $20 \mu_B$ por celda unidad. Claramente los defectos (inversión y vacancias de oxígeno) inducen entonces la aparición de comportamiento ferrimagnético.

Finalmente, y a fin de profundizar la comprensión de las interacciones entre Fe, se aplicó un modelo de espines clásicos de Heisenberg, tanto a ZFO prístina como con defectos. Para esto, en todos los casos se calcularon diferentes configuraciones ferrimagnéticas, antiferromagnéticas y las correspondientes ferromagnéticas a fin de determinar las constantes de intercambio J_n hasta quintos vecinos. Para tener un número grande de configuraciones inequivalentes de las cuales obtener las ecuaciones que implica el modelo de Heisenberg, se empleó una súper-celda de 112 átomos. El conjunto de ecuaciones se resolvió mediante un procedimiento de cuadrados mínimos, el cual fue implementado en el marco de esta Tesis y ha permitido obtener los valores (módulo y signo) de los J_n y sus errores en forma estadísticamente confiables.

En el caso de la estructura prístina, se encontró que todos los J_n hasta quintos vecinos (desde J_1 a J_5) son antiferromagnéticos. Además, J_1 y J_3 tienen magnitudes similares (del orden de 2 meV), mientras que J_2 y J_4 son de un orden de magnitud menores (J_5 es despreciable). Este resultado muestra que las interacciones entre Fe son muy débiles y la relación obtenida entre los J_n permite predecir (en el marco de un modelo de campo medio) que el sistema no va a presentar orden magnético de largo alcance aún a muy bajas temperaturas. Como otra aplicación original, los valores obtenidos de las constantes de acoplamiento fueron empleados como datos de entrada en un modelo Monte-Carlo para simular las curvas de magnetización. Estas curvas fueron comparadas con resultados experimentales propios. Estos cálculos reproducen muy bien las curvas experimentales, dando validez a los modelos.

En el caso de defectos, al incorporar vacancias se ha encontrado que el único efecto es el de cambiar el J_2 de antiferromagnético a ferromagnético. Para el caso del sistema con inversión (con o sin vacancias de oxígeno), los resultados muestran que J_{AB} (interacción entre Fe en sitios A y Fe en sitios B) es mucho mayor (módulo del orden de 100 meV) que la interacción J_{BB} antes descrita. La interacción a primeros vecinos ahora se predice del tipo ferromagnético, mientras que a largas distancias es antiferromagnética. Este modelo muestra que el compuesto de ZFO puede describirse como un sistema del tipo vidrio de espín, el cual puede ser descrito mediante el ya mencionado modelo de molécula de espín.

En conclusión, en esta Tesis se ha realizado un estudio profundo de la ferrita de Zn mediante métodos de primeros principios con un fuerte apoyo en resultados experimentales (propios y de la literatura). A partir de estos cálculos, más la aplicación de un modelo clásico de Heisenberg para los espines, se ha podido presentar un modelo para el estado fundamental de este sistema. Así mismo, se ha podido estudiar como depende tanto este estado fundamental como diferentes propiedades estructurales y electrónicas del sistema con los defectos (vacancias de oxígeno, inversión). Esta Tesis además presenta un método para el estudio de otras ferritas, o el estudio teórico de películas delgadas (actualmente ya en curso).

Referencias.

- [Cannella, 1972] Cannella, V. and Midosh, J. A. Phys. Rev. B 1972, 6, 4220-4237.
- [Cheng, 2008] Ching Cheng. Phys. Rev. B 78, 132403 (2008).
- [Coey, 2010] J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. D. Gunning, M. Venkatesan, K. Paul, New Journal of Physics 12 (2010) 053025.
- [Cruz, 2009] M. M. Cruz, R. C. da Silva, N. Franco and M. Godinho. J. Phys. Condens. Matter 21 (2009), 206002.
- [Drera, 2010] G. Drera, M. C. Mozzati, P. Galinetto, Y. Diaz-Fernandez, L. Malavasi, F. Bondino, M. Malvestuto, and L. Sangaletti, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 012506.
- [Duhalde, 2005] S. Duhalde, M. F. Vignolo, C. Chilotte C. E. Rodríguez Torres, L. A. Errico, A. F. Cabrera, M. Rentería, H. Sánchez, y M. Weissmann. Physical Review B 72, 161313 (R), 2005.
- [Esquinazi, 2003] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.-H. Han, and T. Butz, Phys. Rev. Lett. 91, 227201 (2003).
- [Fukumura, 2005] T Fukumura, H Toyosaki and Y Yamada, Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) S103–S111.
- [Habibi, 2013] M. H. Habibi, A. H. Habibi, M. Zendehtel, and M. Habibi. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 2013, vol. 110, pp. 226–32.
- [Hakim, 2011] Hakim, M. A.; Manjurul Haque, M.; Huq, M.; and Nordblad, P. Physical B 2011, 406, 48–51.
- [Jin, 2014] Chao Jin, Peng Li, Wenbo Mi, and Haili Bai. J. App. Phys., 2014, 115, 213908.
- [Johnston, 1976] Johnston, D. C. J. Low. Temp. Phys. 1976, 25, 145-175.
- [Kajiware, 2010] Y. Kajiware, et. al. Nature 464, 262-266 (2010).
- [Kamazawa, 1999] K. Kamazawa, Y. Tsunoda, K. Odaka, and K. Kolin, J. Phys. Chem. Solids 60, 1261, 1999.
- [Kamazawa, 2003] Kamazawa, K.; Tsunoda, Y.; Kadowaki, H.; Kohn, K. Phys. Rev. B 2003, 68, 024412.
- [Kirkpatrick, 1978] Kirkpatrick, S. and Sherrington, D. Phys. Rev. B 1978, 17, 4384-4403.
- [McCallum, 1976] Mc Callum, R. W.; Johnston, D. C.; Luengo, C. A.; and Maples, M. B. J. Low Temp. Phys. 1976, 25, 177-193.

- [Mudarra, 2014] A. M. Mudarra Navarro, C. E. Rodríguez Torres, V. Bilovol, A. F. Cabrera, L. A. Errico, and M. Weissmann, *Journal of Applied Physics* 115, 223908 (2014).
- [Mudarra, 2015] A. M. Mudarra Navarro, C. E. Rodríguez Torres, A. F. Cabrera, M. Weissmann, K. Nomura and L. A. Errico. *Journal of Physical Chemistry C* 119, 5596 (2015).
- [Nakashima, 2012] S. Nakashima, et. al. *Phys. Rev. B* 75, 174443 (2012).
- [Niyafar, 2014] Niyafar, M. *Journal of Magnetism* 2014, 19, 101-105.
- [Osorio, 2007] J. Osorio-Guillén, S. Lany, S. V. Barabash, A. Zunger, *Phys. Rev B* 75 (2007) 184421.
- [Pandey, 2015] B. Pandey, F. J. Litterst, E. M. Baggio-Saitovitch, *J. Magn. Magn. Mater.* 2015 385, 412–417.
- [Qiu, 2004] J. Qiu, C. Wang, and M. Gu. *Mater. Sci. Eng., B*, 2004, vol. 112, pp. 1–4.
- [Raju, 1992] N. P. Raju, E. Gmelin, and R. K. Kremer, *Phys. Rev. B* 62, 12 167 (1992).
- [Rodríguez, 2011] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. Heluani, *Phys. Rev.* 84, 064404 (2011).
- [Rodríguez, 2014] C. E. Rodríguez Torres, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zelis, F. Golmar, S. P. Heluani, Sanjeev K. Nayak, Waheed A. Adeagbo, WolframHergert, Martin Hoffmann, Arthur Ernst, P. Esquinazi, and S. J. Stewart. *Phys. Rev. B* 89, 104411 (2014).
- [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, R. *Phys. Rev. B* 1996, 53, 9143-9151.
- [Shiga, 1993] M. Shiga, K. Fujisawa, and H. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62, 1329 (1993).
- [Singh, 2001] Singh, J.; Gupta, M.; and Gupta, R. *Phys. Rev. B* 2001, 63, 205102.
- [Smit, 1959] Smit, J. and Wijn, H. P. J., *Ferrites*, Philips Technical Library, 1959.
- [Soliman, 2011] S. Soliman, A. Elfalaky, H. Fecher, and C. Felser, *Phys. Rev. B.* 2011, 83, 085205.
- [Stoneham, 2010] M. Stoneham, *J. Phys. Condens. Matter* 22, 074211 (2010).
- [Sundaresan, 2006] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* 74, 161306(R) (2006).
- [Suzuki, 2001] Yuri Suzuki, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31:265–89 (2001).
- [Tomiyazu, 2011] K. Tomiyazu and K. Kamazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 2011, 80, SB024-1 SB024-3.

- [Usa, 2004] Usa, T.; Kamazawa, K.; Sekiya, H.; Nakamura, S.; Tsunoda, Y.; Kohn, K.; and Tanaka, M. J. Phys. Soc. Jpn. 2004, 73, 2834–2840.
- [Vandenberghe, 1989] Vandenberghe, R. E. and deGrave, E. Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, edited by G. J. Long and F. Grandjean, Plenum, New York, 1989.
- [Vedernikova, 2015] I. A. Vedernikova. Rev. J. Chem., 2015, 5, 256–280.
- [Wang, 2012] H. Wang, J. Wei, R. Xiong, J. Shi J. Magn. and Magn. Mat. 324 (2012) 2057.
- [Yamada, 2002] Yamada, Y.; Kamazawa, K.; Tsunoda, Y. Phys. Rev. B 2002, 66, 064401.
- [Yao, 2016] Jinhuan Yao, Yanwie Li, Xuanha Li, and Xiaodong Zhu. Metallurgical and Materials Transactions A 2016, 47, 3753-3760.
- [Ye, 2009] X. J. Ye, W. Zhong, M. H. Xu, X. S. Qi, C. T. Au, Y. W. Du, Phys. Lett. A 373 (2009) 3684.
- [Yoon, 2006] S. D. Yoon, Y. Chen, A. Yang, T. L. Goodrich, X. Zuo, D. A. Arena, K. Ziemer, C. Vittoria, V. G. Harris, J. Phys.: Cond. Matt. 18 (2006) L355.
- [Yue, 2015] H. Yue, Q. Wang, Z. Shi, C. Ma, Y. Ding, N. Huo, J. Zhang, and S. Yang. Electrochim. Acta, 2015, vol. 180, pp. 622–8.
- [Zhou, 2015] X. Zhou, J. Liu, C. Wang, P. Sun, X. Hu, X. Li, K. Shimanoe, N. Yamazoe, and G. Lu. Sensor. Actuator. B: Chem., 2015, vol. 206, pp. 577–83.

Capítulo 1. El Sistema en Estudio y Método de Cálculo.

1.1. La Ferrita de Zinc (ZnFe_2O_4).

Se denomina *ferritas* al subgrupo de óxidos con estructura de espinela que contienen hierro como principal componente magnético. El grupo espinela toma su nombre del mineral MgAl_2O_4 [Smit, 1959; Bragg, 1915]. La estructura del MgAl_2O_4 se muestra en la figura 1.1. La fórmula química de las ferritas es XFe_2O_4 , donde X representa un metal de transición, como Fe^{2+} (magnetita), Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} u otros elementos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Ti^{4+} , etc. Las ferritas con estructura espinela cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras (F.C.C), con grupo espacial $Fd3m$ ($Oh7$). Este tipo de sistemas se caracteriza por su arreglo atómico, el cual está formado por dos sitios para los cationes, los llamados sitios *A* que presentan una coordinación tetraédrica de oxígenos (ver figura 1.2 (a)) y los sitios *B* que presentan una coordinación octaédrica de oxígenos (ver figura 1.2 (b)).

Figura 1.1. Estructura cristalina del mineral MgAl_2O_4 (espinela). Los átomos Mg, Al y O se representan con esferas plateadas, doradas y rojas (menor tamaño) respectivamente.

Se pueden distinguir dos tipos básicos de ferritas (o espinelas en general), las normales y las invertidas. En el primer caso, los iones X ocupan los sitios *A* de la estructura y los iones Fe ocupan los sitios B. Las espinelas invertidas se describen por la fórmula $(\text{Fe})[\text{XFe}]\text{O}_4$. En este caso los iones metálicos Fe y X ocupan los sitios *B* en igual proporción. Existen también casos de inversión parcial. En estos casos el sistema se

describe por la fórmula $(X_{1-\phi}Fe_{\phi})[X_{\phi}Fe_{2-\phi}]O_4$, donde los paréntesis hacen referencia a los sitios A y los corchetes a los sitios B respectivamente, y ϕ es el llamado parámetro (o grado) de inversión. Este parámetro permite describir la fracción de átomos de Fe (en el caso de las ferritas) en sitios tetraédricos. Para una espinela normal $\phi=0$. En el caso de espinelas invertidas $\phi=1$, y para el caso de espinelas parcialmente invertidas $0 < \phi < 1$. El grado de inversión 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*, *X-Ray Absorption near Edge Spectroscopy* EXAFS y XANES), espectroscopía Mössbauer o espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). 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) 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 1.2. Sitios **a)** tetraédricos (A) y **b)** octaédricos (B) de la estructura espinela. La convención de colores para identificar los átomos es la misma que en la figura 1.1.

En particular, la ferrita de Zn ($ZnFe_2O_4$, ZFO) presenta una estructura normal, y es un semiconductor con un gap de energía del orden de 2 eV [Manikandan, 2013], aunque se han reportado en la literatura gaps tan bajos como 0.2 eV [Prakash, 1987; El-Shabasy, 1997]. La estructura de la espinelas se caracteriza 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 $-3m$ [Smith, 1959]. Generalmente, u es más alto que el valor anterior para todas las espinelas. Para el caso de ZFO, se han reportado diferentes valores del parámetro de red a , que van desde 8.43 a 8.46 Å [Schiessl, 1996; Köning, 1970; Evans, 1971; Kremenovića, 2017]. K. Kamazawa et al. [Kamazawa, 2003] reportan un valor de $a=8.52$ Å a temperatura ambiente. 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. En ZFO normal, los átomos de Zn están ubicados en los sitios A (posición 8^a de Wyckoff), mientras que los átomos de Fe (que presentan un momento magnético neto debido a los niveles $3d$ parcialmente llenos) ocupan los sitios B octaédricos ($16d$). Los átomos de O están en las posiciones $32e$ (u, u, u) de la estructura F.C.C. ($u=0.258$ [Gomes, 2005]). Las posiciones de todos los átomos en la estructura vienen dadas por:

Cationes (Sitio 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. Con estos parámetros, las longitudes de los enlaces Fe-O y Zn-O son del orden de 2.04 y 2.00 Å respectivamente.

1.2. Interacciones Magnéticas en ZFO. El Rol de los Defectos Estructurales.

Más allá que la fase de equilibrio de ZFO sea la estructura normal, dependiendo del método y condiciones de crecimiento de la muestra se pueden producir diferentes grados de inversión (desorden) en ZFO [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 o por “sputtering”, pueden inducir

fases meta-estables de ZFO con un arreglo desordenado de iones Zn y Fe en los sitios *A* y *B*, y dependiendo del valor de ϕ , las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema ZFO (y de las ferritas en general) pueden cambiar significativamente, ya que las mismas dependen de la distribución de cationes en la red. Esta dependencia de las propiedades del sistema con la distribución de cationes en los sitios de la estructura se puede entender a partir del tipo de interacciones que gobiernan el magnetismo en ZFO.

En el caso de los óxidos de Fe, la interacción de súper-intercambio es la responsable del orden magnético de largo alcance en la mayoría de los casos. El súper-intercambio es un tipo de interacción de intercambio indirecta y 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. Esta es intensa y antiferromagnética si éste ángulo es próximo a 180° , y es débil, pudiendo ser incluso ferromagnética, cuando vale 90° . Como ya se mencionó, en una ferrita, 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* [Sickafus, 1999; Yuri, 2001].

En el caso particular de ZFO volumétrica y con estructura normal se presentan sólo interacciones del tipo *B-O-B*, ya que los átomos de Zn no presentan polarización de espín. Este acoplamiento de súper-intercambio entre Fe mediado por oxígenos en la subred de sitios *B* es muy débil, lo cual se refleja en una muy baja temperatura de orden. Sin embargo, teniendo en cuenta que dependiendo de las condiciones de la muestra y del método de preparación se pueden producir diferentes grados de inversión, es posible que se den interacciones dominantes del tipo *A-O-B*, generándose así cambios en las contribuciones de las diferentes interacciones de súper-intercambio. 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; Tanaka, 1994; Tanaka, 1998; Yamamoto, 2001]. Esta posibilidad de cambiar las propiedades del sistema en función de los parámetros que gobiernan el crecimiento de las muestras, hace que las ferritas sean un conjunto de óxidos de gran interés en el marco del diseño y la fabricación

de estructuras multicapas, capaces de generar y conducir corrientes con polarización de espín [Nakashima, 2012]. En este aspecto se ha observado recientemente que cambios mínimos en el arreglo atómico y en las dimensiones del sistema generan cambios en las propiedades magnéticas observadas a escala macroscópica. Este es el caso de las películas delgadas o nanopartículas, los cuales son sistemas que 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 que nanopartículas de ZFO (de 6 nm y de 13 nm) que exhiben ferrimagnetismo a temperatura ambiente presentan inversión catiónica. Un análisis mediante medidas de dicroísmo circular magnético (XMCD) y espectroscopía Mössbauer (EM), concluyó 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 ZFO 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) de acuerdo al 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 ZFO 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 ZFO [Rodríguez, 2014]. En conclusión, las variables que determinan uno u otro comportamiento aún no son claras, como tampoco el peso o la coexistencia entre ellas. Por lo tanto, es fundamental estudiar el comportamiento de este sistema en particular en función de diferentes tipos y concentración de defectos estructurales, mediante una combinación de técnicas experimentales que brinden información complementaria entre sí, y modelos teóricos

realistas que permitan obtener toda la información que contienen los resultados experimentales. A continuación, se describirá el modelo teórico elegido para estudiar las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas e hiperfinas de la ferrita de Zn.

1.3. La Teoría de la Funcional Densidad y el Método FP-LAPW.

En esta sección se presenta una breve introducción a la teoría relacionada con los cálculos realizados en esta Tesis. Se describirá el marco teórico, el método de cálculo empleado, y los detalles técnicos y procedimentales del estudio. El objetivo de esta sección no es la de desarrollar completamente dicho marco teórico, ya que cualquier resumen breve estaría siempre incompleto, dada la riqueza de la teoría y la cantidad de usos y aplicaciones de la misma. Tanto la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) como el método “*full-potential linearized augmented plane waves*” (FP-LAPW) han 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 con un detalle mucho mayor al que se pretende hacer aquí [LAPW]. Es por ello que el principal objetivo de esta sección será la de realizar una introducción orientada especialmente a la aplicación al problema en estudio, haciendo hincapié en los puntos más relevantes relacionados con los objetivos de esta Tesis.

1.3.1. La Teoría de la Funcional Densidad.

Existen dos tipos de tratamientos mecano-cuánticos para el estudio de sólidos y moléculas, ellos son el tradicional, Hartree-Fock (HF), y la Teoría de la Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). El método HF se basa en una descripción mediante funciones de onda, tratando en forma exacta el fenómeno de intercambio, el cual es el producto de la antisimetría en las funciones de onda fermiónicas que representan a los electrones, sin considerar los efectos de correlación (ya que por definición trata como objeto al electrón independiente). En este caso, el costo computacional del modelo es restrictivo, debido a que para un sistema de N partículas el tiempo computacional varía según N^7 . En cambio, la DFT se basa en la densidad electrónica, en vez de las funciones de onda, y tiene en cuenta tanto el intercambio como la correlación, aunque ambos en forma

aproximada. Esta teoría es normalmente usada para el estudio de sistemas complejos, como las moléculas grandes o los sólidos, y se ha vuelto una de las teorías más populares y exitosas de los últimos años.

La DFT no es una teoría nueva, ya que tiene noventa años. En el año 1927, Thomas [Thomas, 1926] y Fermi [Fermi, 1928], basados en los trabajos de Hartree, desarrollaron independientemente un modelo semi-clásico para átomos pesados aislados en función de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ para el estado fundamental. Más tarde esta teoría fue generalizada por Dirac [Dirac, 1930], conocida como Teoría de Thomas-Fermi-Dirac, la cual es la antecesora de la DFT actual. En el año 1964, Hohenberg y Kohn [Hohemberg, 1964] fueron quienes completaron esta teoría, demostrando que la energía total E de un gas inhomogéneo de electrones interactuantes (como en el caso de átomos, sólidos y moléculas) en presencia de un potencial externo (el generado por los núcleos) es una funcional de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, la cual define en forma unívoca la energía total E del sistema:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (1.1)$$

Además, también demostraron que la densidad correcta es aquella que minimiza a $E[\rho(\vec{r})]$.

Aquí se hace la primera simplificación al problema. Dada la gran diferencia entre las masas de los núcleos y la de los electrones (para el hidrógeno unas 1836 veces mayor la del núcleo), la velocidad de los electrones es aproximadamente 1000 veces mayor que la de los núcleos. Es por eso que los núcleos están mucho más localizados en las moléculas y en los sólidos que los electrones. En el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer [Born, 1927] se considera a los núcleos fijos en posiciones determinadas. De esta forma, el núcleo “ve” a los electrones como si estos fueran una nube de carga, mientras que los electrones “ven” a los núcleos como si éstos estuvieran estáticos. Esta aproximación permite desacoplar el movimiento electrónico del nuclear. Sin esta hipótesis resulta prácticamente imposible resolver las ecuaciones que la DFT implica, debido a que los problemas de más de dos cuerpos son irresolubles. En el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer, se puede escribir la energía del sistema de electrones interactuantes en un potencial externo en la forma:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (1.2)$$

Los cuatro términos de ésta expresión corresponden a la energía cinética de los electrones (no interactuantes) $T_0[\rho]$, la energía de interacción entre el potencial nuclear y los electrones, la componente de Hartree de la energía de interacción coulombiana electrón-electrón, y la energía de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$, que contiene todas las contribuciones cuánticas. Queda claro entonces de esta expresión que en el marco de DFT no es necesario conocer la función de onda electrónica de muchos cuerpos, lo cual es una enorme simplificación al problema. Para aclarar este punto, considere el caso muy simple de un sistema (átomo o molécula) con 100 electrones (un sistema pequeño), en donde cada electrón debe ser descrito por una función de onda que depende de tres coordenadas espaciales y del espín, y por lo tanto la función de onda de muchos cuerpos dependería de 400 coordenadas. Mientras que en DFT lo único que se necesita es la densidad $\rho(\vec{r})$, la cual solo depende de la posición $\vec{r}$, es decir, depende de tres coordenadas.

La expresión (1.2) es exacta (más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer). Desafortunadamente, el problema que surge es que no se conoce la forma exacta del potencial de correlación e intercambio. Desde un punto de vista numérico, se puede enfatizar que los primeros tres términos de la expresión son dominantes frente al cuarto término (aunque éste es fundamental para la descripción correcta del sistema), y por lo tanto el término de correlación e intercambio puede ser aproximado.

El tratamiento de los efectos de intercambio y correlación tiene una larga historia y sigue siendo actualmente un campo activo de investigación [Mattsson, 2002; Tran, 2016; Car, 2016]. Inicialmente, la estrategia para obtener aproximaciones para el término de correlación e intercambio fue la de emplear los resultados de cálculos Monte-Carlo cuántico [Ceperley, 1980] para el gas de electrones homogéneo (caso para el cual el problema de correlación e intercambio se puede resolver de forma exacta), dando lugar a la aproximación de densidad local de espín (LSDA) original [Perdew, 1992]. Sorprendentemente la LSDA funciona razonablemente bien, sin embargo tiene varias deficiencias, debido principalmente a su tendencia a sobreestimar las energías de enlace, y en consecuencia la predicción de los volúmenes de equilibrio son menores (del orden de 5% menor) que los experimentales. Quizás el error más famoso y notable de LSDA es la predicción incorrecta para el estado fundamental del Fe metálico.

En el marco de LSDA se escribe al término de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ en la siguiente forma:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.3)$$

en donde $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ se elige de forma tal que reproduzca la energía del gas de electrones.

El siguiente paso en DFT fue el desarrollo de la aproximación de gradiente generalizada (GGA) y sus diferentes parametrizaciones, por ejemplo la versión de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [Perdew, 1996], que mejoró a la LSDA al agregar un término de segundo orden, 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, $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$.

Contrariamente a la tendencia de LSDA, la aproximación PBE en particular, y de GGA en general, tiende a predecir volúmenes de equilibrio más grandes que los experimentales. En muchos casos, esta aproximación ofrece mejores resultados que los de LSDA y por lo tanto PBE ha sido durante mucho tiempo el estándar usado para muchos cálculos de estado sólido. Sin embargo, en los últimos años se propusieron varias mejoras de GGA [Perdew, 2008; Wu, 2006], lo cual ha llevado a un incremento de su uso.

Los modelos anteriores tienen limitaciones y producen predicciones incorrectas para algunas propiedades (como por ejemplo el carácter semiconductor). Esto ocurre al tratar con sistemas con electrones fuertemente correlacionados, como sucede en algunos metales de transición. En estos sistemas los estados (o niveles) electrónicos d están cerca de la localización, y la repulsión coulombiana entre los electrones de la “capa abierta” tiene una naturaleza muy distinta al caso del gas de electrones homogéneo en el que se basan las aproximaciones LSDA y GGA. En estos sistemas la correlación, ausente en LSDA y GGA, es introducida agregando un término de Hubbard U en el Hamiltoniano [Anisimov, 1997; Albers, 2009]. Por lo tanto, lo que hace la aproximación 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 ésta corrección que incorpora suele ser llamada también “*Coulomb Corrected Local Spin Density Approximation*”. Originalmente el método LSDA+ U surgió para explicar el carácter aislante de sistemas como los de Mott, en los cuales LSDA predecía de forma

errónea un estado metálico. En este sentido, 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 este tipo de sistemas. Además, debe mencionarse en este punto que la primera aplicación de éste 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].

Como se verá en la próxima sección, en este trabajo se ha incorporado el parámetro U en el marco de las aproximaciones GGA+ U y LSDA+ U para considerar simultáneamente la polarización de espín y la localización de los electrones de los niveles $3d$ y $4d$ del Fe y del Zn respectivamente. 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, 1991 (b); Solovyev, 1994; Aryasetiawan, 2006; Karlsson, 2010].

Otro punto importante para destacar es que una aproximación para el término de correlación e intercambio puede predecir un resultado para una dada propiedad de un sistema que puede ser muy diferente de los obtenidos usando otras aproximaciones (como en el caso ya mencionado de la estructura de equilibrio del Fe metálico). Como no existe una receta definida, entonces la advertencia metodológica a seguir es la de realizar cálculos utilizando diferentes aproximaciones, para luego comparar los resultados. Es importante tener en cuenta que este procedimiento sólo da una medida de la diferencia entre las diferentes aproximaciones para el término de correlación e intercambio, y no garantiza que la predicción usando el término “real” (el cual es desconocido) esté dentro de este margen de error.

Existen también aproximaciones alternativas a la de LSDA y GGA, las cuales usan gradientes de segundo orden de la densidad $\rho(\vec{r})$ para obtener aproximaciones para la energía de correlación e intercambio, esto es, se integra una función $f(\rho(\vec{r}))$,

$\nabla\rho(\vec{r}), \nabla^2\rho(\vec{r})$). Además, también se han desarrollado funcionales no locales híbridas, las cuales incorporan otras variables además de las anteriormente ya vistas. Un ejemplo de esto último son las aproximaciones de meta-GGA, que incorporan la densidad de energía cinética de Kohn y Sham $\tau(\vec{r})$ [Perdew, 1996; Perdew, 1997; Perdew, 1999 (a); Perdew, 1999 (b); Tao, 2003].

1.3.2. Las Ecuaciones de Kohn y Sham.

Kohn y Sham [Kohn, 1965] demostraron que la densidad del estado fundamental, aquella que minimiza a $E[\rho(\vec{r})]$, se puede determinar de la solución de forma autoconsistente de un conjunto de ecuaciones, de tipo Schrödinger, conocidas como ecuaciones de Kohn y Sham:

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{en}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r})\right) \vartheta_i(\vec{r}) = \epsilon_i \vartheta_i(\vec{r}) \quad (1.4)$$

donde $\vartheta_i(\vec{r})$ y ϵ_i son las auto-funciones y auto-valores respectivamente de la partícula independiente, $\hat{T}$ es el operador de energía cinética, $\hat{V}_{en}(\vec{r})$ 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, la solución exacta de $\rho(\vec{r})$ (para un sistema de N electrones) está dada por una suma de Fermi sobre los estados ocupados:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \vartheta_i^*(\vec{r}) \vartheta_i(\vec{r}) \quad (1.5)$$

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

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (1.7)$$

Luego, a partir de una densidad electrónica se pueden obtener los potenciales de Hartree y de correlación e intercambio, con los cuales se pueden determinar los orbitales $\vartheta_i(\vec{r})$ usando la ecuación (1.4), y con estos se calcula una nueva densidad de la ecuación (1.5). A partir de esta nueva densidad se repite el proceso en forma iterativa hasta alcanzar una solución auto-consistente con una convergencia dada.

En los sólidos con estructura periódica, estos cálculos basados en DFT se simplifican con el uso del Teorema de Bloch. Debido a que $\rho(\vec{r})$ tiene la misma periodicidad que la estructura cristalina, el hamiltoniano de la ecuación (1.4) 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.

1.3.3. El Método FP-LAPW.

La forma de resolver las Ecuaciones de Kohn y Sham se basa en expandir las funciones $\vartheta_i(\vec{r})$ en una determinada base $\{\Phi\}$:

$$\vartheta_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha} C_{i,\alpha} \Phi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (1.8)$$

donde $C_{i,\alpha}$ son los coeficientes de expansión y $\Phi_{\alpha}(\vec{r})$ son las funciones que componen la base. Luego, 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.

El método FP-LAPW es un procedimiento para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham para la densidad de carga del estado fundamental de un sistema de muchos electrones (por ejemplo un sólido cristalino), en donde se introduce una base especialmente adaptada al problema. Puesto que el método FP-LAPW es una modificación del método APW (del inglés “*Augmented Plane Wave*”) desarrollado por Slater en 1937 [Slater, 1937], se discutirá muy brevemente éste método para facilitar la descripción del FP-LAPW y cuáles son las virtudes que éste presenta.

En su trabajo original, Slater desarrolló en forma clara y concisa la esencia principal del método APW [Slater, 1937]. En este método se considera que en las proximidades del núcleo atómico el potencial y las auto-funciones son similares a las funciones atómicas (varían fuertemente, y son esencialmente esféricas). En la región entre los átomos, tanto el potencial como las auto-funciones, presentan un comportamiento suave. De acuerdo con esto, la celda unidad se divide en dos regiones (ver figura 1.3), estas son la región de las esferas no superpuestas centradas en los sitios atómicos (I), y la región intersticial (II). En cada una de las dos regiones se utilizan diferentes tipos de bases:

Región (I): en esta se emplean soluciones de la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas:

$$\vartheta(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} u_l(r) Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (1.9)$$

siendo $A_{l,m}$ los coeficientes de expansión y $u_l(r)$ la solución de la ecuación radial de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (1.10)$$

donde $V(r)$ es la componente esférica del potencial en las esferas atómicas, y E_l es un parámetro.

Región (II): en esta se utiliza una expansión en ondas planas:

$$\vartheta(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (1.11)$$

en donde Ω es el volumen de la celda, $\vec{G}$ es el vector 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.

La continuidad de las funciones en los bordes de las esferas atómicas se garantiza definiendo los coeficientes $A_{l,m}$ en función de los $C_{\vec{G}}$, lo cual se hace expandiendo las

Figura 1.3. División de la celda unidad en las regiones de esferas atómicas (I) e intersticial (II) en el método APW.

ondas planas en armónicos esféricos. Aquí, se hacen coincidir los coeficientes de componentes l , m del desarrollo en ondas planas en los bordes de las esferas con los correspondientes a las funciones radiales. Luego, se puede demostrar que los coeficientes se pueden expresar como [Singh, 1994]:

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(E_l, R_i)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} J_l(|\vec{G} + \vec{k}| R_i) Y_{l,m}^*(\vec{G} + \vec{k}) \quad (1.12)$$

siendo E_l y $C_{\vec{G}}$ los coeficientes variacionales del método APW. Las funciones APW de las respectivas regiones, expresadas en las ecuaciones (1.9) y (1.11), están ligadas de forma que la continuidad en los bordes de las esferas esté asegurada.

Una desventaja es que las funciones APW son soluciones de la ecuación radial de Schrödinger solo para la energía E_l . Por lo cual, se pierde libertad variacional, y los cálculos deben realizarse para diferentes valores de E_l , lo que implica un alto costo de cálculo computacional. Este inconveniente es superado en el método FP-LAPW, ya que aquí las funciones de la base en el interior de las esferas son combinaciones lineales de las funciones $u_l(r) Y_{l,m}(\vec{r})$ y de sus derivadas respecto a la energía, $\dot{u}_l$. Las $u_l(\vec{r})$ son iguales a

las del método APW y las $\dot{u}_l$ cumplen la relación:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(\vec{r}) = ru_l(\rho(\vec{r})) \quad (1.13)$$

Las funciones LAPW son estas funciones ligadas a las soluciones de ondas planas, de forma que la continuidad esté asegurada en los bordes de las esferas atómicas. Luego, en términos de esta base, las auto-funciones de cada región son:

Región I:

$$\vartheta(\vec{r}) = \sum_{l,m} [A_{l,m} u_l(r, E_l) + B_{l,m} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (1.14)$$

Región II:

$$\vartheta(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (1.15)$$

En el método FP-LAPW las funciones en los intersticios siguen siendo ondas planas, mientras que las funciones en las esferas tienen una mayor libertad variacional.

Por último, se debe mencionar que si bien el método FP-LAPW es un método en donde se consideran todos los electrones del sistema, todos estos no son tratados de la misma manera. Los estados electrónicos en este tipo de métodos se dividen en tres categorías: núcleo o carozo (core), semi-núcleo o semi-carozo (semi-core), y valencia. Los estados de carozo están completamente confinados en las esferas atómicas y se los considera esféricamente simétricos. Mientras que los estados de valencia están (parcialmente) deslocalizados. Los estados restantes son los de semi-carozo, y estos requieren una especial atención, puesto que no se encuentran completamente confinados en una esfera atómica (usualmente tienen un número cuántico principal menor en una unidad al de los estados de valencia). Además, cabe señalar que la distribución espacial de los estados tiene una correlación en energías, 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) son dos órdenes de magnitud menores que los estados de valencia, y están fuertemente localizados cerca del núcleo, sin superposición entre átomos.

Las ecuaciones de Kohn y Sham se resuelven a partir de un método autoconsistente. Dado un sólido (con los parámetro de red, ángulos, tipo y cantidad de átomos, y posiciones de los mismos definidos), se obtiene la densidad electrónica de cada uno de los átomos que componen el sistema en estudio considerándolos libres ($\rho(\vec{r})^{\text{atómica}}$). A partir de estas densidades electrónicas de los átomos libres se construye la densidad atómica del sólido por superposición lineal de cada una de las $\rho(\vec{r})$, obteniéndose así $\rho(\vec{r})_n$. Con esta $\rho(\vec{r})_n$ se obtiene el potencial, el cual es introducido en las ecuaciones de Kohn y Sham. De la resolución de estas ecuaciones se obtienen los auto-vectores $\vartheta_i(\vec{r})$ y los auto-valores ε_i . A partir de $\vartheta_i(\vec{r})$ se obtiene una nueva densidad electrónica (ver ecuación 1.5), la cual se “mezcla” con $\rho(\vec{r})_n$ en una cierta proporción para obtener $\rho(\vec{r})_{n+1}$. Luego, ésta $\rho(\vec{r})_{n+1}$ (o $\rho(\vec{r})$) es nuevamente introducida en las ecuaciones de Kohn y Sham, y se repite el proceso hasta obtener la convergencia deseada. El proceso de auto-consistencia se ilustra en la figura 1.5.

Figura 1.5. Diagrama esquemático del ciclo auto-consistente para obtener la densidad electrónica $\rho(\vec{r})_{n+1}$ de un sistema en el marco de DFT.

Los conceptos básicos de DFT se presentan en forma resumida en la figura 1.6.

Figura 1.6. Esquema de las diferentes alternativas para obtener la estructura electrónica de un sólido cristalino. Se resaltó en rojo las opciones elegidas para los estudios de esta Tesis.

El potencial (o la densidad en forma análoga) se expande en la forma [Blaha,1988]:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) & \text{Región (I)} \\ \sum_K V(K) e^{iK\vec{r}} & \text{Región (II)} \end{cases} \quad (1.16)$$

Luego, como no se hacen aproximaciones de forma para el potencial (de aquí lo de FP, del inglés *Full-Potential*), el método FP-LAPW es ideal para calcular propiedades que dependan de forma muy sensible con pequeñas asimetrías en la densidad de carga, como son las propiedades hiperfinas.

En las primeras implementaciones del método no se empleaba la expansión (1.16), sino que se utilizaba una aproximación conocida como “muffin-tin”, la cual consistía en tomar para (1.16) 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, ver figura 1.7. Esta aproximación es excelente 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.

Figura 1.7. Potencial para una red cuadrada bidimensional con las aproximaciones de Full-Potential (arriba), y de “muffin-tin” (abajo).

1.4. Cálculos *Ab Initio*. Detalles Técnicos.

Todos los cálculos de primeros principios llevados a cabo en esta Tesis se realizaron empleando la implementación de Wien2K [Blaha, 1999] en su versión escalar-relativista del método FP-LAPW.

Los efectos de correlación e intercambio se trataron dentro de la DFT empleando la parametrización de Wu y Cohen de la aproximación GGA [Wu, 2006]. Dado que los efectos de intercambio y correlación incluidos en GGA son insuficientes para describir los óxidos de metales de transición 3-*d*, se empleó la aproximación GGA+*U* en el esquema de “*self-correction interaction*” (SIC) [Anisimov, 1993]. En todos los cálculos se empleó un valor de $U=5$ eV para los orbitales 3*d* del Fe. Para evitar una elección arbitraria del valor de *U*, éste fue seleccionado luego del estudio de un conjunto de óxidos de Fe (FeTiO₃, TiFe₂O₄, FeO, Fe₂O₃ y Fe₃O₄) en función de *U* en el rango de 0 a 7.0 eV. Como se verá al final de este capítulo, 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 2.0 eV, 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 , salvo para el TiFe₂O₄ en FP-LAPW que predice $\mu(\text{Fe})=3.6 \mu_B$), y los parámetros hiperfinos en los sitios Fe en el conjunto de los óxidos estudiados. En base a esto, se usó el valor de $U=5$ eV en los cálculos *ab initio* para estudiar el sistema ZFO. Además, para algunos sistemas seleccionados, también se estudió el efecto de agregar un *U* a los niveles 3*d* del Zn, el cual (como se mostrará en el siguiente capítulo) no afecta de forma considerable dichos resultados.

Como ya se mencionó, en el método FP-LAPW, la celda unidad se divide en esferas no superpuestas de radio R_i y en la región intersticial. Los radios de las esferas atómicas para Zn y Fe fueron de 1.06 Å, y de 0.8 Å para los átomos de oxígeno. El parámetro RK_{max} controla el tamaño de la base, el cual se estableció en 7.0 (R es el menor de los radios de *muffin-tin*, y K_{max} es el mayor vector de la red recíproca). Se introdujeron orbitales locales para describir de forma correcta los orbitales O-2*s*, Fe-3*p* y Zn-3*p* [Blaha, 1999]. Todos los electrones cuyas energías estuvieran comprendidas en el rango de 0 a -7 Ryd (0 - 95.2 eV) fueron considerados de valencia. En la Tabla 1.1 se muestran los niveles

electrónicos correspondientes a los de valencia para los átomos de Zn, O y Fe. Finalmente, se empleó una malla muy densa de puntos k (50 puntos k en la primera zona de Brillouin) para integrar, mediante el método de tetraedros, en el espacio recíproco.

Zn		Fe			O		
Nivel	Energía	Nivel	Energía		Nivel	Energía	
1s	-699.76	1s	-513.936	-513.935	1s	-37.778	-37.678
2s	-85.072	2s	-60.011	-59.928	2s	-1.840	-1.605
2p*	-74.950	2p*	-51.738	-51.675	2p*	-0.752	-0.524
2p	-73.195	2p	-50.821	-50.756	2p	-0.749	-0.522
3s	-9.479	3s	-6.784	-6.596	---	---	---
3p*	-6.274	3p*	-4.377	-4.192	---	---	---
3p	-6.048	3p	-4.264	-4.080	---	---	---
3d*	-0.764	3d*	-0.477	-0.310	---	---	---
3d	-0.737	3d	-0.466	-0.300	---	---	---
4s	-0.442	4s	-0.380	-0.305	---	---	---

Tabla 1.1. Niveles electrónicos de los átomos de Zn, Fe y O. Los niveles resaltados son los considerados de valencia. Las energías están expresadas en Ryd (1 Ryd=13.6 eV).

Una vez obtenido el potencial (o lo que es lo mismo, la densidad electrónica), se obtuvieron las fuerzas cuánticas actuantes sobre los iones a partir de [Yu, 1991; Soler, 1990; Kohler, 1996]:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} E_{Total} \quad (1.17)$$

En base a estas fuerzas, los iones se desplazaron de acuerdo con un esquema amortiguado de Newton [Kohler, 1996], y se obtienen las nuevas posiciones para los átomos. El procedimiento se repitió hasta que las fuerzas sobre los iones estuvieran por debajo de un valor de tolerancia menor a 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 todas las configuraciones de espín consideradas en esta Tesis.

Para el estudio de las constantes de acoplamiento (o parámetros de intercambio) que se realizará en el Capítulo 6, fue necesario realizar cálculos para una celda de mayor tamaño. Para esto, se construyó una súper-celda de dimensiones $axax2a$, la cual contiene

112 átomos. Para estos cálculos se emplearon los mismos parámetros de convergencia utilizados para la celda unidad de 56 átomos.

A fin de determinar la validez de los parámetros empleados en los cálculos *ab initio* realizados en esta Tesis, y de estimar una barra de error de los mismos, se realizó una amplia serie de estudios de convergencias, los cuales serán explicados de forma detallada en la sección 1.6.

Es importante hacer en este punto una advertencia metodológica. En el estudio realizado se encontró que la superficie de energías de ZFO es extremadamente compleja y se caracteriza por poseer mínimos locales con energías muy similares. Por lo tanto, para garantizar que se está obteniendo la solución de menor energía para cada sistema considerado, se realizaron cálculos en función del momento magnético total μ (fijo) de la celda. Al comparar la energía de cada solución se determinó cual es la de menor energía para cada configuración de espín y cada defecto estudiado. Los resultados reportados corresponden a los obtenidos para estos casos de menor energía.

1.5. Propiedades Hiperfinas.

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 propiedades relacionadas con la simetría de carga, como son el tensor de gradiente de campo eléctrico (GCE), así como también propiedades magnéticas (campos magnéticos hiperfinos, B_{HF}) en el sitio de un núcleo-sonda. En el caso de EM, uno de los isótopos del Fe (^{57}Fe) es una de las sondas más comúnmente empleada, lo cual hace que esta técnica sea particularmente adecuada para estudiar sistemas como las ferritas, las cuales tienen al Fe como uno de sus átomos constituyentes. La utilización de EM permite obtener información relacionada con la configuración electrónica y magnética en el sitio del núcleo-sonda (^{57}Fe) y su entorno próximo a escala nanoscópica [Schatz, 1996; Kaufmann, 1979; Lerf, 1987]. La combinación de experimento y teoría permitirán obtener toda la información que contienen los resultados experimentales. Para esto, se plantearán diferentes escenarios estructurales y electrónicos para ZFO, y de la comparación teoría-

experimento se determinará cuál es el mejor escenario que reproduce dichos experimentos. En esta sección se dará una introducción a los parámetros que pueden ser medidos mediante EM y como calcularlos a partir de un método de primeros principios. Una descripción detallada de la espectroscopía Mössbauer se dará en el apéndice.

A temperaturas superiores a los 10.5 K, ZFO presenta un comportamiento paramagnético. En esta situación, EM permite determinar el corrimiento isomérico (IS), observable que proporciona información sobre el enlace químico local del átomo-sonda, y el desdoblamiento cuadrupolar (QS), el cual es una "huella digital" de la simetría de carga alrededor del núcleo-sonda. Ambos parámetros físicos dependen del entorno cristalino. El IS está dado por [Schatz, 1996; Kaufmann, 1979; Lerf, 1987; Gütlich, 2011]:

$$IS = \alpha(\rho_A - \rho_R) \quad (1.18)$$

donde ρ_A y ρ_R son las densidades electrónicas en el sitio del núcleo-sonda en dos entornos diferentes, 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), respectivamente. El parámetro α es una constante de calibración 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” las predicciones para ρ_A al IS determinado experimentalmente, se realizó un estudio de un conjunto de óxidos de Fe. Para éstos (además del $\alpha\text{-Fe}$ y $\gamma\text{-Fe}$) se calcularon ρ_A y ρ_R (densidad de referencia) usando el mismo modelo teórico (GGA+ U , $U=5$ eV), y con los mismos parámetros de convergencia. A partir del estudio mediante regresión lineal de los valores del IS experimental en función de ρ_A para cada óxido se determinó el valor de α . El acuerdo entre el modelo teórico y los experimentos puede apreciarse en la figura 1.8. Para realizar el ajuste lineal se aplicó el formalismo descrito por Borchers, Ngwengwe y Sheth [Borchers, 1995; Sheth, 1996]. Este formalismo permite realizar un ajuste por cuadrados mínimos de los puntos considerados teniendo en cuenta el error tanto en el IS como en ρ_A (un error de 5% en ρ_A fue determinado conservativamente seguro). A partir del ajuste lineal se obtuvo que $\alpha = -0.272$ a.u.³/mm (con un coeficiente de regresión $R = 0.998$). Este valor, está en excelente acuerdo con los reportados por métodos independientes, y será empleado entonces a lo largo de esta Tesis para obtener el IS teórico.

Figura 1.8. *IS* experimental (relativo al BCC-Fe, alfa-Fe) en función de la diferencia de densidades electrónicas ($\rho_A - \rho_R$) para los diferentes óxidos de Fe estudiados. La línea sólida corresponde al ajuste lineal de los puntos.

El desdoblamiento cuadrupolar (*QS*) se origina por la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y la densidad de carga en el entorno próximo del núcleo-sonda. Para el caso del estado excitado del ⁵⁷Fe (con una energía de 14 keV, $I = 3/2$), el *QS* viene dado por [Schatz, 1996; Gütllich, 2011]:

$$QS = \frac{eQ}{2} V_{ZZ} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (1.19)$$

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

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (1.20)$$

En las expresiones anteriores e es la carga elemental, Q es el momento cuadrupolar nuclear del estado excitado de 14 keV del ⁵⁷Fe ($Q = 0.152$ b) [Martínez, 2001], 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 el GCE. Las componentes del tensor GCE pueden determinarse directamente de la densidad electrónica del sistema a partir de:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{vol} \frac{\rho(\vec{r})(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d\vec{r} \quad (1.21)$$

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 campo magnético hiperfino (B_{HF}) y el corrimiento cuadrupolar (ϵ). Para el caso en el que $\eta=0$ (situación que se presenta para los sitios atómicos de la ferrita de Zn), el parámetro ϵ en un sitio Fe viene dado por [Gütlich, 2011]:

$$\epsilon = \frac{eQ}{8} V_{zz} (3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (1.22)$$

donde θ es el ángulo formado entre los vectores B_{HF} y V_{zz} .

El parámetro 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 $B_{HF} = B_C$.

La DFT, en el marco de las aproximaciones locales o semi-locales para el potencial de correlación e intercambio, es una herramienta muy importante para el estudio de muchas propiedades y sistemas. Sin embargo, este esquema presenta varias deficiencias cuando se aplica a sistemas magnéticos. Una de ellas es la (severa) subestimación de B_C en sitios de metales de niveles $3d$ [Coeboom, 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 [Akai, 1999; Lundin, 2001]. En comparación con B_C , los momentos magnéticos de los átomos de Fe predichos por DFT están en mucho mejor acuerdo con los obtenidos experimentalmente. Esta circunstancia fue utilizada por Novak y Chlan [Novak, 2010] para obtener de forma semiempírica una corrección 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:

$$B_C = \alpha\mu^{3d} + \beta\mu^{4s} \quad (1.23)$$

Los coeficientes α y β de la combinación lineal se calculan por comparación del campo hiperfino determinado experimentalmente con los momentos magnéticos obtenidos de forma teórica para varios compuestos de hierro. A partir de este estudio, Novak y Chlan obtuvieron los valores $\alpha = -16.92 \text{ T}/\mu_B$ y $\beta = 1229 \text{ T}/\mu_B$ [Novak, 2010]. En el marco de esta Tesis se demostró la validez de éste modelo semiempírico propuesto por Novak y Chlan para el caso de GGA+ U ($U=5 \text{ eV}$). Por lo tanto, para el cálculo de los campos magnéticos hiperfinos en los sitios Fe de ZFO se empleará la ecuación (1.23) en conjunto con los valores previamente indicados de α y β .

Finalmente, en la tabla 1.2 se muestran los resultados obtenidos para los diferentes parámetros hiperfinos obtenidos con los cálculos GGA y GGA+ U ($U=5 \text{ eV}$) para varios óxidos de Fe estudiados. Como se puede observar en esta tabla, en general la aproximación GGA+ U predice mejor los parámetros hiperfinos que GGA, aunque en el caso del FeTiO₃ siguen existiendo fuertes discrepancias.

1.6. Estimación del Error en los Cálculos.

En cualquier reporte de resultados experimentales, las magnitudes medidas se presentan con su correspondiente error. En el caso de predicciones DFT las barras de error no son comunes en absoluto. El origen de esto se debe a que la determinación de la barra de error para una propiedad determinada implica una cantidad considerable de trabajo [Lejaeghere, 2014 (a); Lejaeghere, 2014 (b)]. Durante décadas, la falta de recursos obligó a

la comunidad de usuarios de DFT a conformarse con una evaluación cruda de esas barras de error. En el mejor de los casos, esto llevó a las frases de uso común como: "Es bien sabido que la funcional LSDA subestima el volumen de equilibrio de los cristales en un pequeño porcentaje". Para las propiedades más específicas, tales como las propiedades hiperfinas, la información de la barra de error cuantitativa es esencialmente desconocida, y la respuesta tradicional es la "regla del 10%", la cual se refiere a que las propiedades hiperfinas obtenidas mediante DFT tienen un 10% de incertidumbre.

Óxidos de Fe	Cálculo/Experimento	B_{HF} (T)	IS	ε (mm/s)	QS (mm/s)
FeO	GGA	---	1.00	---	0.5
	GGA+ U	---	0.90	---	0.41
	Exp. (300 K)	(paramagnético)	0.81	---	0.46-0.78
Fe ₂ O ₃	GGA	46.8	0.57	---	0.43
	GGA+ U	53.5	0.44	---	0.30
	Exp. (4.2 K)	54.2	0.49	---	0.23
Fe ₃ O ₄	GGA	46.2	0.36	0.00	---
		46.8	0.73	0.06	---
	GGA+ U	53.1	0.29	0.0	---
		50.8	0.64	0.1	---
	Exp. (300 K)	49	0.26	0.00	---
		46	0.67	0.02	---
TiFe ₂ O ₄	GGA	45	0.77	---	0.2
		41	0.91	---	0.9
	GGA+ U	25	0.96	---	3.1
		41	1.05	---	2.6
	Exp. (4.2 K)	20±4	1.2	---	3.5
		35±5	1.2	---	2.5
FeTiO ₃	GGA	45	0.87	---	1.8
	GGA+ U	43	1.10	---	1.9
	Exp. (4.2 K)	48	1.22	---	1.43

Tabla 1.2. Predicciones *ab initio* para los parámetros hiperfinos en sitios Fe para óxidos de Fe obtenidos empleando las aproximaciones GGA y GGA+ U ($U=5$ eV) para el término de correlación e intercambio. Los resultados experimentales se pueden encontrar en la referencia [Darby, 2006]. En los casos de Fe₃O₄ y TiFe₂O₄, las dos filas se refieren a las interacciones asociadas al Fe en los sitios *A* (primera fila) y *B* (segunda fila). La cota superior para los errores en las predicciones del B_{HF} , el IS , el QS y ε son 1T, 0.03 mm/s, 0.1 mm/s y 0.01 mm/s.

En los últimos años, los recursos informáticos han llegado al nivel que permite el

cálculo de propiedades de un número de sistemas suficientemente grande para obtener barras de error estadísticamente justificadas. Varios ejemplos de tales estudios han sido publicados en la literatura reciente [Errico, 2016; Staroverov, 2004; Tran, 2007; Grabowski, 2007; Haas, 2009; Hautier, 2012]. Sobre la base de las mismas es posible hacer afirmaciones cuantitativas como “la funcional PBE sobreestima el volumen de equilibrio de los cristales en un 3.8%” [Lejaeghere, 2014 (a)]. Este tipo de análisis ha sido publicado para algunas propiedades que se obtienen directamente de los cálculos (como son el volumen de equilibrio, las constantes elásticas, la temperatura de fusión, y el coeficiente de expansión térmica).

Para tratar de establecer una barra de error en los cálculos primero hay que entender de donde surgen. DFT como método formal es exacto y debe proporcionar predicciones absolutamente precisas. En la práctica, sin embargo, se debe hacer una elección para el potencial de correlación e intercambio. Esto lleva a desviaciones entre el experimento y las predicciones DFT, dando lugar a una primera contribución al error (errores intrínsecos). 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 (ZFO más los óxidos de Fe), 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 “perfecto” (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 el de HF con la correlación y el intercambio exacto). Estos métodos de química cuántica son altamente precisos, ya que pueden alcanzar una solución casi exacta y no implican la elección de un potencial de correlación e intercambio, pero el costo computacional aumenta drásticamente con el número de átomos, y en la práctica solo pueden aplicarse para sistemas relativamente pequeños (como átomos o moléculas pequeñas). Cuando el tamaño del sistema es mayor (como en la materia condensada), estos métodos son prácticamente imposibles de aplicar. Por lo tanto, esta comparación revelaría

la presencia de este error intrínseco.

Una vez hecha la elección para el potencial de correlación e intercambio en el marco de DFT, las ecuaciones de Kohn y Sham quedan completamente determinadas. Un código DFT (el Wien2k en esta Tesis) las resuelve numéricamente, y en principio, esto conduce a soluciones o predicciones que son numéricamente exactas. En la práctica, el procedimiento numérico introduce un “ruido” (errores numéricos). Los parámetros más importantes para minimizar los errores numéricos son el tamaño de la base elegida (RK_{MAX}) y la cantidad de puntos k usada para integrar en la primera zona de Brillouin. A fin de examinar el efecto que tienen en las distintas propiedades estudiadas en esta Tesis se hicieron cálculos considerando diferentes bases y número de puntos k . Así, el parámetro RK_{MAX} se varió desde 6 hasta 8, y el número de puntos k desde 25 hasta 100. Este estudio muestra que los cálculos, para el caso de $RK_{MAX}=7$ y 50 puntos k , están muy bien convergidos, siendo el error en las diferencias de energías menores a 3 meV/ *f.u.* (donde *f.u.* denota fórmula unidad). Sobre otras propiedades (como volumen de equilibrio, momentos magnéticos y parámetros hiperfinos) el error de convergencia es menor al 1%. Asimismo, se estudió el efecto de los radios de “muffin-tin” sobre las predicciones de DFT, en donde se encontró que este parámetro no tiene ninguna relevancia a los efectos de la precisión del cálculo.

Otra fuente de incertidumbre en los cálculos es la elección del parámetro de red. Como se vio en la sección 1.1, existen discrepancias en el valor de a para ZFO, encontrando reportes en la literatura que van desde los 8.43 hasta los 8.52 Å. Para estudiar el efecto del parámetro de red en las diferentes predicciones *ab initio*, se hicieron cálculos tomando $a=8.46$ Å (como se verá en el parámetro de red de equilibrio obtenido en los cálculos para la estructura prístina y normal) estudiando que ocurre con las diferentes propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas al variar el valor de a en $\pm 0.7\%$ (con esta variación se cubre el rango de parámetros de red reportados en la literatura). El efecto de esta variación es menor al 1% para el caso de propiedades como el ancho de la banda prohibida, momentos magnéticos, campos hiperfinos y corrimiento isomérico. Las diferencias de energías entre las configuraciones magnéticas no cambian con estas variaciones en a . El parámetro más afectado por cambios en el parámetro de red es el QS , cuya magnitud es muy sensible a pequeños cambios en la asimetría de la densidad electrónica en el entorno del sitio donde se calcula, y el cambio en su magnitud es de un

5% cuando a cambia en $\pm 0.7\%$.

En conclusión, de todos los estudios realizados se puede afirmar que el error de convergencia en los cálculos es menor al 1%, dando fundamentos a los resultados reportados y a las conclusiones que se obtienen de los mismos. 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.

1.7. Referencias.

- [Akai, 1999] Akai, H. and Kotani, T. Hyperfine Interact. 1999, 120.
- [Albers, 2009] Albers, R. C., Christensen, N. E. and Svane, A. Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 21, p. 343201, 2009.
- [Anisimov, 1991 (a)] Anisimov, V. I., Zaanen, J. and Andersen, O. K. Phys. Rev. B, vol. 44, p. 943–954, 1991.
- [Anisimov, 1991 (b)] Anisimov, V. I. and Gunnarsson, O. Phys. Rev. B 1991, 43, 7570–7574.
- [Anisimov, 1993] Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., yzyk, M. T. and Sawatzky, G. A. Phys. Rev. B, vol. 48, p. 16929–16934, 1993.
- [Anisimov, 1997] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F. y Lichtenstein, A. I. Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 9, p. 767, 1997.
- [Aryasetiawan, 2006] Aryasetiawan, F., Karlsson, K., Jepsen, O., Schönberger, U. Phys. Rev. B 2006, 74, 125106.
- [Blaha, 1988] P. Blaha, K. Schwarz and P. Herzig, Phys. Rev. B 37, 2792 (1988).
- [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 Universitat Wien: Austria, 1999.
- [Borcherds, 1995] Borcherds, P. H.; Sheth, C. V. Eur. J. Phys. 1995, 16, 204–210.
- [Born, 1927] Born M. and Oppenheimer R. Annalen der Physik 84, 1927, vol. 389, p. 457–484.
- [Bragg, 1915] W. H. Bragg. Nature, p. 561, 1915, doi:10.1038/095561a0. [Car, 2016] R. Car. Nature Chem., 2016, 8, p. 820-821.
- [Ceperley, 1980] C. M. Ceperley and D. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 1980, 45, p. 566-569.

- [Coehoorn, 1996] Coehoorn, R. J. Magn. Magn. Mater 1996, 159, 55-63.
- [Darby, 2006] Darby Dyar, M.; Agresti, D. G.; Schaefer, M. W. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2006, 125, 34-83.
- [Darriba, 2014] Darriba, G. N.; Muñoz, E.; L.; Errico, L. A.; and Rentería, M. The Journal of Physical Chemistry C 2014, 118, 19929-19939.
- [Dirac, 1930] P. A. M. Dirac. Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
- [El Khalifi, 2016] El Khalifi, M.; Lippens, P. E. J. Phys. Chem. C 2016, 120, 28375–28389.
- [El-Shabasy, 1997] El-Shabasy, M. J. Magn. Magn. Mater. 1997, 172, 188-192.
- [Errico, 2016] L. A. Errico. K. Lejaeghere, J. Runco, S. N. Mishra, M. Rentería, and S. Cottenier. J. Phys. Chem. C 2016, 120, 23111–23120.
- [Evans, 1971] Evans, B. J.; Hafner, S. S.; Weber, H. P. J. Chem. Phys. 1971, 55, 5282-5288.
- [Fermi, 1928] E. Fermi. Zeit. für. Physik 48, 73 (1928).
- [Gomes, 2005] Gomes, J. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Mestnik-Filho, J.; Itri, R.; Depeyrot, J. J. Magn. Magn. Mater. 2005, 289, 184-187.
- [Grabowski, 2007] B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer. Physical Review B, 76 (2007), 024309.
- [Greenwood, 1969] N. N. Greenwood. “*Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría*”. Editorial: editorial Alhambra S. A., Madrid (1969).
- [Gütlich, 2011] Gütlich, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X. “*Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*”. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [Haas, 2009] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha. Physical Review B, 79 (2009), 085104.
- [Harikrishnan, 2015] Harikrishnan S. Nair, et. al. Physical Rev. B 91, 054423 (2015).
- [Hautier, 2012] G. Hautier, S. P. Ong, A. Jain, C. J. Moore, and G. Ceder. Physical Review B, 85 (2012), 155208.
- [Hohenberg, 1964] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [Jesus, 2014] C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2014, 350, 47-49.
- [Kamazawa, 2003] Kamazawa, K.; Tsunoda, Y.; Kadowaki, H.; Kohn, K. Phys. Rev. B 2003, 68, 024412.
- [Karlsson, 2010] K. Karlsson, F. Aryasetiawan, O. Jepsen. Phys. Rev. B 81, 245113

(2010).

[Kaufmann, 1979] Kaufmann, E. N. and Vianden, R. J. Rev. Mod. Phys. 1979, 51, 161–214.

[Kohler, 1996] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba y C. Ambrosch-Draxl. Comp. Phys. Comm. 94, 31 (1996).

[Kohn, 1965] W. Kohn and L. J. Sahm. Phys. Rev. 140, A1133 (1965)

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

[Köning, 1970] Köning, U.; Bertaut, E. F.; Gros, Y.; and Chol, G. Solid State Commun. 1970, 8, 759-764.

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

- [Lejaeghere, 2014 (a)] Lejaeghere, K.; Van Speybroeck, V.; Van Oost, G.; Cottenier, S. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2014, 39, 1–24.
- [Lejaeghere, 2014 (b)] Lejaeghere, K.; Jaeken, J.; Van Speybroeck, V.; Cottenier, S. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2014, 89, 014304.
- [Lerf, 1987] Lerf, A. and Butz, T. *Angew. hem., Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 110–126.
- [Lundin, 2001] Lundin, U. and Eriksson, O. *Int. J. Quantum Chem.* 2001, 81, 247-252.
- [Manikandan, 2013] Manikandan, A.; Judith Vijaya, J.; Sundararajan, M.; Meganathan, C.; John Kennedy, L.; Bououdina, M. *Superlattices and Microstructures* 2013, 64, 118–131.
- [Martínez, 2001] Martínez-Pinedo, G.; Schwerdtfeger, P.; Caurier, E.; Langanke, K.; Nazarewicz, W.; and Söhnel, T. *Phys. Rev. Lett* 2001, 87, 062701.
- [Mattsson, 2002] E. Mattsson. *Science*, 2002, 298, p. 759-760.
- [Mohn, 2001] Mohn, P., Persson, C., Blaha, P., Schwarz, K., Novák, P. and Eschrig, H. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 196401, 2001.
- [Mudarra, 2011] Mudarra Navarro, A. M.; Rodríguez Torres, C.; Errico, L. A. *HyperfineInteract.* 2011, 202, 17–121.
- [Nakashima, 2007] SeisukeNakashima, KojiFujita, KatsuhisaTanaka, KazuyukiHirao, TomoyukiYamamoto, and IsaoTanaka. *Physical Review B*, 75:174443, 2007. [Nakashima, 2012] S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, T. Yamammoto and I. Tanaka. *Phys. Rev. B* 75, 174443 (2012).
- [Novak, 2010] Novak, P. and Chlan, V. *Phys. Rev. B* 2010, 81, 174412.
- [Novák, 2003] Novák, P.; Kuneš, J.; Pickett, W. E.; Ku, W.; and Wagner, F. R. *Phys. Rev. B* 2003, 67, 140403.
- [Pandey, 2015] Pandey, B.; Litterst, F. J.; Baggio-Saitovitch, E. M. J. *Magn. Magn. Mater.* 2015 385, 412–417.
- [Perdew, 1992] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B* 45, 13244-13249 (1992).
- [Perdew, 1996] J. P. Perdew, K. Burke and M. Erzenhorf. *Phys. Rev. Lett.* 77, p. 3865-3868(1996).
- [Perdew, 1997] Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 1396, 1997.
- [Perdew, 1999 (a)] Perdew, J. P., Kurth, S., Zupan, A. y Blaha, P. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 2544–2547, 1999.
- [Perdew, 1999 (b)] Perdew, J. P., Kurth, S., Zupan, A. and Blaha, P. *Phys. Rev. Lett.*, vol.

82, p. 5179–5179, 1999.

[Perdew, 2008] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke. Phys. Rev. Lett., 2008, 100, p. 136406-136409.

[Prakash, 1987] Prakash, J. Mater. Sci. Lett. 1987, 6, 651-652.

[Ramallo, 2007] J. M. RamalloLópez S. G. Marchetti J. F. Bengoa R. J. Prado y F. G. Requejo S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa. Phys. Rev. B, 75:073408, 2007.

[Rodríguez, 2011] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. P. Heluani. PhysicalReview B, 84(6):064404, 2011.

[Rodríguez, 2014] C. E. Rodríguez Torres, G. A. Pasquevich, Mendoza P. Zelis, F. Golmar, S. P. Heluani, Sanjeev K. Nayak, Waheed A. Adeagbo, Wolfram Hergert, Martin Homan, Arthur Ernst, P. Esquinazi, and S. J. Stewart. Physical Review B, 89(10):104411, 2014.

[Schatz, 1996] Schatz, G. and Weidinger, A. “*Nuclear Condensed Matter Physics-Nuclear Methods and Applications*”. Wiley, hichester, 1996.

[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, R. Phys. Rev. B 1996, 53,9143-9151.

[Sheth, 1996] Sheth, C. V.; Ngwengwe, A.; Borchers, P. H. Eur. J. Phys. 1996, 17, 322–326.

[Sickafus, 1999] Kurt E. Sickafus, John M. Wills and Norman W. Grimes. J. Am. Ceram. Soc., 82 [12], 3279–3292 (1999).

[Slater, 1937] J. C. Slater. Phys. Rev. 51, 846 (1937).

[Smit, 1959] Smit, J. and Wijn, H. P. J. “*Ferrites*”. Philips Technical Library, 1959.

[Soler, 1990] J. M. Soler and A. R. Williams. Phys. Rev. B 42, 9728 (1990).

[Solovyev, 1994] Solovyev, I. V.; Dederichs, P. H. and Anisimov, V. I. Phys. Rev. B 1994, 50, 16861–16871.

[Staroverov, 2004] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao and J. P. Perdew. Physical Review B 69 (2004) 075102.

[Stewart, 2007] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. García, and F. G. Requejo. Physica B: Condensed Matter 389 (1), 155-158,2007.

[Tanaka, 1994] Katsuhisa Tanaka, Yoh Nakahara, Kazuyuki Hirao, Naohiro Soga. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 131, p. 120-128 (1994).

- [Tanaka, 1998] Katsuhisa Tanaka, Masaya Makita, Yutaka Shimizugawa, Kazuyuki Hirao, Naohiro Soga. *J. Phys. Chem Solids* Vol. 59, No. 9, p. 1611–1618 (1998).
- [Tao, 2003] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N. y Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 146401, 2003.
- [Thomas, 1926] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1926).
- [Tran, 2007] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz. *Physical Review B* 75 (2007), 115131.
- [Tran, 2016] F. Tran, J. Stelzl, and P. Blaha. *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, p. 204120.
- [Tristan, 2005] N. Tristan, J. Hemberger, A. Krimmel, H-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, and A. Loidl. *Physical Rev. B* 72, 174404 (2005).
- [Wu, 2006] Z. Wu and R. E. Cohen. *Phys. Rev. B.* 2006, 73, p. 235116-1 - 235116-6.
- [Yamamoto, 2001] Youhei Yamamoto, Hidekazu Tanaka and Tomoji Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40, p. L 545–L 547 (2001).
- [Yu, 1991] R. Yu, D. Singh and H. Krakauer. *Phys. Rev. B* 43, 6411 (1991). [Yuri, 2001] Yuri Suzuki. *Annu. Rev. Mater. Res.* 31:265–89 (2001).

Capítulo 2. La Ferrita de Zinc Prístina.

Se comenzará a discutir en este capítulo los resultados obtenidos para el caso de ZFO prístina (con estructura normal y sin defectos). Debe recordarse que en los trabajos de Schiessl, Kamazawa y Yamada [Schiessl, 1996; Kamazawa, 1999; Yamada, 2002] se reporta que las muestras empleadas en sus experimentos, de difracción de neutrones y de espectroscopía Mössbauer, son de alta calidad y que el grado de inversión y de concentración de defectos están por debajo del nivel de detección. Schiessl et al. incluso reportan la ocupación de los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela de ZFO. Los valores obtenidos para los números de ocupación (7.9_2 para los Zn en sitios A, 16.0_2 para los Fe en sitios B, y 32.05_{44} para los sitios de O) indican que se trata de muestras con un alto grado de estequiometría y sin inversión. Es por esto que resulta pertinente comenzar el estudio por el caso del sistema sin defectos, para luego poder comparar con estos resultados experimentales. Además, los resultados que se reportarán en este capítulo servirán de base para cuantificar y comprender los cambios inducidos por los defectos estructurales y la inversión catiónica.

Se estudiará entonces el ordenamiento magnético de ZFO normal y sin defectos, y sus propiedades estructurales en función de la configuración de espín. En segundo término se estudiarán las propiedades electrónicas, y finalmente las propiedades hiperfinas.

2.1. Ordenamiento Magnético y Parámetros Estructurales.

Como ya se mencionó en la introducción, la ferrita de zinc prístina (ZFO) suele ser considerada en la literatura como un aislante antiferromagnético por debajo de 10.5 K. Sin embargo, diferentes resultados experimentales revelaron que el comportamiento de ZFO por debajo de 10.5 K es complejo, y su estado fundamental sigue siendo un tema de discusión abierto [Yamada, 2002; Kamazawa, 1999; Usa, 2004; Schiessl, 1996; Tomiyazu, 2011]. Para comenzar a comprender la naturaleza del estado fundamental de ZFO se estudiaron diferentes configuraciones de espín, tanto ferromagnética, como varias antiferromagnéticas (con momento total neto de la celda unidad nulo) y ferrimagnéticas (con momento magnético neto distinto de cero). En todos los casos se consideraron espines paralelos o antiparalelos. La primera configuración antiferromagnética (AF1) se muestra

en las figuras 2.1 (a) y 2.1 (b). Como se puede ver, este ordenamiento está formado por cadenas de espines con dos orientaciones opuestas que se cruzan a lo largo de la celda unidad. Este orden magnético es muy simétrico, y al igual que el ordenamiento ferromagnético, se puede estudiar a partir de una celda primitiva de 14 átomos más la simetría F.C.C.

El segundo ordenamiento magnético (AF2, ver figuras 2.1 (c) y 2.1 (d)) 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. Este ordenamiento se puede ver como uno formado por agrupaciones (o *clusters*) ferromagnéticas de espines rodeadas por otras agrupaciones similares con orientación de espín opuesta. Las otras tres disposiciones magnéticas (AF3, AF4 y AF5, ver figuras de la 2.1 (e) a la 2.1 (j)) consisten en distribuciones aleatorias de 8 átomos de Fe con espín positivo y 8 átomos de Fe con espín negativo en los 16 sitios *B* de la estructura. Las configuraciones ferrimagnéticas consisten en el primer caso (FERRI1) en la ferromagnética (FM) con uno de los Fe con su espín invertido con respecto a la situación inicial, y en el segundo caso (FERRI2) la configuración ferrimagnética se obtuvo al invertir el espín de un átomo de Fe en la configuración AF2. Para mayor claridad, en la Tabla 2.1 se presentan las orientaciones de espín para cada Fe de todas las configuraciones magnéticas estudiadas.

Debe notarse que para el estudio de sistemas que requieren la descripción de una estructura con ordenamiento magnético, en los que deben especificarse, además de las posiciones de los átomos, la orientación de los momentos magnéticos de cada uno de los mismos, que la importancia de la simetría se vuelve clara. En los casos estudiados es importante resaltar que la simetría de los ordenamientos magnéticos AF2, AF3, AF4 y AF5 es menor que la del grupo espacial cristalino, lo cual muestra la complejidad del sistema de ZFO. Con excepción de las configuraciones ferromagnética y AF1, en las demás configuraciones la orientación de los espines rompe la simetría F.C.C., por lo cual los cálculos deben realizarse considerando 56 átomos en la celda unidad (para una comparación directa, las configuraciones de espín ferromagnética y AF1 también se calcularon con la celda de 56 átomos, lo cual permite evitar errores).

Figura 2.1. Diferentes ordenamientos antiferromagnéticos de espín de ZnFe_2O_4 estudiados. Las figuras **a)** y **b)** muestran la configuración AF1 en dos perspectivas diferentes. Las figuras **c)** y **d)**, **e)** y **f)**, **g)** y **h)**, **i)** y **j)** muestran las configuraciones AF2, AF3, AF4 y AF5 en dos perspectivas, respectivamente. Las esferas doradas y azules representan las orientaciones del espín (positiva y negativa) de los átomos de Fe en cada configuración. Las esferas rojas (de menor tamaño) representan a los átomos de O, y las esferas grises a los átomos de Zn. Las flechas también indican los Fe con espines “+” y “-”.

Posición de los átomos de Fe	FM	AF1	AF2	AF3	AF4	AF5	FERRI1	FERRI2
0.5; 0.5; 0.5	+	+	+	-	-	+	-	+
0.5; 0.25; 0.25	+	+	+	+	-	+	+	+
0.0; 0.0; 0.5	+	+	+	+	+	+	+	+
0.0; 0.75; 0.25	+	+	+	-	-	-	+	+
0.0; 0.5; 0.0	+	+	-	-	+	-	+	+
0.0; 0.25; 0.75	+	+	-	+	+	+	+	-
0.5; 0.0; 0.0	+	+	-	-	-	-	+	-
0.5; 0.75; 0.75	+	+	-	-	-	-	+	-
0.75; 0.75; 0.5	+	-	-	+	+	+	+	-
0.25; 0.5; 0.25	+	-	-	+	+	+	+	-
0.25; 0.25; 0.5	+	-	-	-	-	-	+	-
0.75; 0.0; 0.25	+	-	-	+	+	-	+	-
0.25; 0.75; 0.0	+	-	+	-	-	+	+	+
0.75; 0.5; 0.75	+	-	+	+	+	-	+	+
0.75; 0.25; 0.0	+	-	+	+	+	+	+	+
0.25; 0.0; 0.75	+	-	+	-	-	-	+	+

Tabla 2.1. Configuraciones de espín estudiadas para ZFO. Los signos + y - indican las orientaciones relativas de espín.

Figura 2.2. Energía de la celda en función del parámetro de red de ZFO para las diferentes configuraciones de espín estudiadas. Los resultados fueron obtenidos de los cálculos con la aproximación GGA+ U ($U=5$ eV). El mínimo de energía corresponde a 8.46_1 Å.

Del estudio de la energía de cada configuración magnética en función del parámetro de red a (ver figura 2.2), se obtuvo que la configuración de menor energía corresponde al caso antiferromagnético, y de todas las configuraciones antiferromagnéticas estudiadas aquí, se obtuvo que la de menor energía corresponde a la configuración de espín AF2, ver figura 2.2. Para una mejor visualización, las configuraciones FERRI1, FERRI2, AF4 y AF5 no se incluyeron en ésta figura (las diferencias de energía entre las configuraciones AF3, AF4 y AF5 se incluyen en el tamaño de los puntos). Como se puede ver en la tabla 2.2 y en la figura 2.2, es claro que las configuraciones de menor energía son aquellas en las cuales se producen agrupamientos de espines paralelos entre sí (antiparalelos con agrupamientos adyacentes). Este resultado para las configuraciones de menor energía está de acuerdo con lo presentado en las referencias [Yamada, 2002; Tomiyazu, 2011] para el orden magnético de ZFO (agrupamientos, o moléculas, de espín alineados ferromagnéticamente entre sí y rodeados por moléculas similares con orientación opuesta). El estudio de las configuraciones magnéticas caracterizadas por agrupamientos de varios espines con la misma orientación (con la condición de que el sistema resultante sea antiferromagnético) puede ser de gran interés, pero para el estudio de estas configuraciones de espín se requieren súper-celdas con una gran cantidad de átomos. La combinación de una gran cantidad de átomos en la súper-celda con la precisión requerida en los cálculos, hacen que este estudio sea prácticamente inabordable. Los resultados preliminares, obtenidos considerando una súper-celda de 112 átomos, confirman que las configuraciones con grupos de más de dos átomos de Fe con alineaciones de espín paralelas tienen energías ligeramente inferiores (o al menos la misma energía, dentro de los errores de convergencia) que la configuración AF2.

Es importante mencionar que el orden energético de las configuraciones magnéticas es prácticamente independiente del valor del U empleado. En efecto, para todos los valores de U (entre 0 y 6.0 eV), se encontró que la configuración de menor energía es la AF2. La excepción a esto se da para valores bajos de U (entre 0 y 1 eV), para los cuales la configuración AF1 tiene menor energía que las configuraciones AF3 y AF4, ver tabla 2.3. Además, como se puede observar, la diferencia de energía entre las configuraciones decrece con U . Este efecto del parámetro correctivo U sobre la diferencia de energía entre configuraciones o fases magnéticas fue observado en otros trabajos, como por ejemplo en el de la referencia [Weissmann, 2011]. En este trabajo, de hecho, se ajusta el valor de U

Configuración magnética	ΔE (meV/f.u.)	a (Å)	$\mu(\text{Fe})$ (μ_B)
FM	0	8.453	+4.22
FERRI1	-8	8.454	± 4.22
AF1	-29	8.457	± 4.20
AF4	-41	8.456	± 4.20
FERRI2	-41	8.456	± 4.21
AF3	-42	8.456	± 4.20
AF5	-44	8.457	± 4.19
AF2	-46	8.458	± 4.19

Tabla 2.2. Energías (en unidades de eV por fórmula unidad, *f.u.*), parámetro de red a , y momentos magnéticos en las esferas de los átomos de Fe $\mu(\text{Fe})$, para las diferentes configuraciones magnéticas estudiadas. Las energías están referidas al caso ferromagnético. Un valor más negativo para ΔE indica una configuración más estable. El tercer decimal en a fue incluido para distinguir mejor las diferencias entre los valores predichos para cada configuración. Los errores en los cálculos de ΔE , a y $\mu(\text{Fe})$ son menores a los ± 1 meV/f.u., ± 0.01 Å y $0.01 \mu_B$ respectivamente.

Configuración magnética	ΔE (meV/f.u.)				
	$U=0$ eV	$U=1.0$ eV	$U=3.5$ eV	$U=5.0$ eV	$U=6.0$ eV
FM	0	0	0	0	0
AF1	-240	-180	-58	-29	-25
AF4	-213	-165	-66	-41	-29
AF3	-229	-173	-69	-42	-30
AF5	-263	-197	-72	-44	-33
AF2	-273	-206	-74	-46	-34

Tabla 2.3. Energías de las diferentes configuraciones de espín estudiadas para la ZFO prístina en función de U . Las energías están referidas al caso ferromagnético. Un valor más negativo para ΔE indica una configuración más estable.

para obtener una diferencia de energía entre fases tal que reproduzca las temperaturas de cambio de fase del sistema Ti_4O_7 .

Para la configuración de menor energía (AF2) los cálculos con la aproximación GGA+ U ($U=5$ eV) predicen valores de $a=8.458$ Å, $u=0.2600$ y momentos magnéticos en los sitios Fe $\mu(\text{Fe})=\pm 4.19 \mu_B$ (no se encontró polarización de espín en los sitios Zn, mientras que el momento magnético en los átomos de oxígeno es menor, en valor absoluto, a $0.05 \mu_B$). Estos resultados son prácticamente independientes de la configuración de espín

estudiada (ver tabla 2.2), y concuerdan muy bien con los experimentales (parámetro de red en el rango de 8.43 a 8.46 Å [Köning, 1970; Evans, 1971; Kremenovića, 2017], $u=0.258$ [Gomes, 2005; Hudson, 1967], y $\mu(\text{Fe})=4.2 \mu_B$ [Schiessl, 1996; Chukalkin, 1988]). Sólo para comparar, los cálculos GGA predicen valores de $a=8.38 \text{ Å}$, $u=0.261$ y $\mu(\text{Fe})=\pm 3.6 \mu_B$.

Cuando el parámetro $U=5 \text{ eV}$ se aplica a los estados o niveles $3d$ (completamente ocupados) del Zn (y también a los del Fe), los cambios producidos en los resultados son menores a los errores de convergencia del cálculo ($a=8.457 \text{ Å}$, $u=0.2605$ y $\mu(\text{Fe})=\pm 4.20 \mu_B$). Similarmente a los resultados ya vistos, no se predice una polarización en los sitios Zn. Una primera conclusión es que la inclusión del parámetro U para los estados $3d$ del Fe es fundamental para una predicción correcta del volumen de equilibrio del sistema y del momento magnético en los sitios Fe. Por otro lado, la aplicación de una corrección a los estados $3d$ del Zn no produce ningún cambio notable en las propiedades estructurales de ZFO, y tampoco en el momento magnético en los sitios de Fe, ver tabla 2.4. En la próxima sección, cuando se discuta la estructura electrónica de ZFO, se entenderá mucho mejor por qué no es tan importante aplicar un U a los niveles $3d$ del Zn.

Configuración magnética	$U=5 \text{ eV}$	$\Delta E \text{ (meV/f.u.)}$	$a \text{ (Å)}$	$\mu(\text{Fe}) \text{ (}\mu_B\text{)}$
FM	Para niveles $3d$ del Fe	---	8.453	+4.22
FM	Para niveles $3d$ del Fe y del Zn	---	8.452	+4.22
AF2	Para niveles $3d$ del Fe	-47	8.458	± 4.19
AF2	Para niveles $3d$ del Fe y del Zn	-43	8.457	± 4.20

Tabla 2.4. Predicciones para las energías, el parámetro de red a y el momento magnético $\mu(\text{Fe})$, para cálculos aplicando la corrección U a los niveles $3d$ del Fe y para el caso en que U se aplica a los niveles $3d$ del Fe y $3d$ del Zn, para las configuraciones FM y AF2 de ZFO. Las energías están referidas al caso ferromagnético ($\Delta E=E^{AF2}-E^{FERO}$).

Un resultado para destacar es el obtenido para la configuración FERRI2, la cual corresponde al caso de la configuración AF2 pero con el espín de un átomo Fe invertido, ver tabla 2.1. Para esta configuración se obtuvo que el momento magnético del Fe que cambia su espín es de $+4.2 \mu_B$, y en consecuencia la celda resultante tiene un momento

magnético neto del orden de $8.5 \mu_B$ (el resto de los momentos magnéticos no se alteran por este cambio en el espín de un Fe). La diferencia de energía entre las configuraciones AF2 y FERRI2 ($\Delta E = E^{AF2} - E^{FERRI2}$) es de -5 meV/f.u. Siendo esta entonces la energía requerida para invertir el espín de un átomo de Fe en ZFO prístina. Cálculos similares, considerando las otras configuraciones antiferromagnéticas estudiadas, predicen similares valores para ΔE y el momento magnético total de la celda. Por el contrario, la energía necesaria para invertir el espín de un Fe en la configuración ferromagnética es $\Delta E = E^{FERRO} - E^{FERRI} = +8 \text{ meV/f.u.}$ Estos resultados muestran claramente que ZFO prístina prefiere como estado de mínima energía a los ordenamientos antiferromagnéticos.

Como se puede ver en la tabla 2.2, las diferencias de energía (para GGA+ U con $U=5.0 \text{ eV}$) entre las configuraciones antiferromagnéticas, donde hay agrupamientos de al menos dos Fe con espines paralelos (las de AF2 a AF5), más la configuración FERRI2, difieren en todos los casos en menos de 5 meV/f.u. , lo cual está prácticamente en límite del error de convergencia. En este punto, es conveniente retomar algunos resultados experimentales con el fin de discutir el comportamiento magnético de ZFO a bajas temperaturas. Los trabajos de Kamazawa [Kamazawa, 2003] y Usa [Usa, 2004] reportan que ZFO normal presenta frustración geométrica, y que la muestra permanece magnéticamente desordenada (al menos parcialmente) hasta temperaturas tan bajas como 1.5 K , correspondiente a la menor temperatura medida. Otros autores reportan un comportamiento de tipo vidrio de espín en muestras volumétricas de ZFO [Li, 2007; Yamamoto, 2001]. Más recientemente, M. A. Hakim et al. [Hakim, 2011] también reportan un comportamiento tipo vidrio de espín para ZFO a bajas temperaturas, con una temperatura de congelamiento (“freezing”, T_f) de 21 K . Un vidrio de espín es un material magnéticamente desordenado, con alta frustración magnética, en el cual cada espín “se congela” en una dirección aleatoria por debajo de T_f [Cannella, 1972]. La frustración se refiere a la incapacidad del sistema para alcanzar un estado de mínima energía (o estado fundamental). Un vidrio de espín contiene entonces muchos estados meta-estables separados por una barrera de potencial dada por $K_B T_f$, siendo K_B la constante de Boltzmann. Para $T_f=21 \text{ K}$, la barrera de energía está en el orden de la diferencia de energía entre las configuraciones antiferromagnéticas estudiadas. Los resultados hasta aquí presentados apuntan en la dirección de un estado fundamental caracterizado por un conjunto de estados meta-estables.

2.2. Estructura Electrónica y Densidad de Estados.

La densidad de estados (DOS) de ZFO prístina obtenida en los cálculos con la aproximación GGA para algunas de las configuraciones estudiadas se muestra en la figura 2.3 (las configuraciones AF3, AF4 y AF5 presentan una DOS muy similar a la AF2). La DOS y la estructura general de bandas aquí obtenidas son consistentes con los resultados teóricos previamente reportados en la literatura [Singh, 2001; Soliman, 2011], trabajos en los cuales también se empleó la aproximación GGA para el término de correlación e intercambio. Como se puede ver en la figura 2.3, los cálculos con GGA predicen que el orden ferromagnético de ZFO presenta un carácter metálico. La configuración AF1 (junto con la configuración ferromagnética, las cuales presentan mayor simetría) sigue siendo metálica, sin embargo para las configuraciones de menor energía comienza a aparecer un gap. Esto último es el caso de la configuración de espín AF2 (la configuración de más baja energía), en donde aparece un gap de energía del orden de 0.6 eV. El efecto de la simetría sobre la estructura de bandas de las ferritas fue reportado por Soliman et al. [Soliman, 2011]. En este trabajo los autores presentan un estudio de la estructura de bandas de ZFO disminuyendo la simetría puntual de los sitios octaédricos (ocupados por átomos Fe). Lo que se observa en dicho trabajo, consistente con los resultados obtenidos en esta Tesis, es que a medida que decrece la simetría puntual del sitio, crece el ancho de la banda prohibida. Por otra parte, D. J. Singh [Singh, 2001] encontró que los órdenes ferromagnéticos y antiferromagnéticos son metálicos, aunque en este trabajo sólo se estudió la configuración AF1, la cual es altamente simétrica.

En conclusión, las predicciones *ab initio* muestran que la ruptura de la simetría, originada al considerar configuraciones de espín de baja simetría, tiene un papel muy importante en la estructura de bandas de ZFO, y por lo tanto el alineamiento magnético debe ser tenido en cuenta a los efectos de una correcta descripción de la estructura electrónica de las ferritas en general. Como un ejemplo de esto se puede citar el trabajo de Xi-Ming Chen et al., quienes estudiaron la estructura electrónica de la ferrita de TiFe_2O_4 [Chen, 2007]. En este trabajo los autores afirman que la ferrita de Ti es un nuevo material

Figura 2.3. Densidad de estados total (DOS) de ZFO obtenida a partir de los cálculos con GGA para las configuraciones de espín: **a)** ferromagnética, **b)** AF1. **c)** AF2. Las energías están referidas al nivel de Fermi (E_F), denotado por la línea vertical.

semi-metálico, con potenciales aplicaciones tecnológicas. Este estudio fue realizado con la aproximación GGA, y considerando sólo el orden ferromagnético, y con una estructura normal. Cuando se realizan cálculos considerando ordenamientos antiferromagnéticos, y el hecho de que TiFe_2O_4 es una espinela invertida [Melo, en redacción], se obtiene que el sistema presenta un carácter semiconductor con un gap del orden de 2.0 eV. Por lo que nuevamente, la ruptura de la simetría cristalina originada por la configuración de espín abre el gap. A continuación se verá cómo afecta a la estructura electrónica de ZFO el uso de la aproximación $\text{GGA}+U$, y en un próximo capítulo se verá el efecto que produce la inversión.

El efecto de incorporar el término de Hubbard U a los niveles $3d$ del Fe es el de localizar en energía a estos niveles, al mismo tiempo que el de abrir el gap. Del estudio del

ancho del gap en función del valor de U (entre 0.0 y 6.0 eV) se observa que el gap se incrementa linealmente con el valor de U , ver figuras 2.4 y 2.5. Para el caso de la configuración de espín de menor energía (AF2), y para $U=5$ eV, se obtuvo un gap de 2.3 eV, ver figura 2.4. Para el caso de las configuraciones más simétricas (FM y AF1) se encontró que éstas presentan un carácter semiconductor. La configuración AF1 presenta un gap de 2.0 eV, mientras que para el caso ferromagnético se observa un gap de 3.2 eV para el canal de espín negativo, y de 0.1 eV para el canal minoritario. Estos resultados no están

Figura 2.4. DOS de ZFO para diferentes valores del parámetro U (aplicado a los niveles $3d$ del Fe) para la configuración AF2. Las energías están referidas al nivel de Fermi (E_F), denotado por la línea vertical.

Figura 2.5. Ancho de la banda prohibida (o gap) de ZFO en función del parámetro U (aplicado a los niveles $3d$ del Fe).

de acuerdo con los reportados por Soliman et al. [Soliman, 2011], quienes encuentran que para los sistemas de mayor simetría, y con valores de U en el rango de 1.0 a 6.0 eV, no se abre el gap, y el sistema tiene una naturaleza semi-metálica.

Los resultados experimentales, obtenidos mediante espectroscopía de reflectancia difusa, indican que ZFO es un semiconductor (o un aislante) con un gap de energía del orden de 2.0 eV [Manikandan, 2013], aunque también en la literatura se han reportado, mediante medidas de resistividad en función de la temperatura, valores tan bajos como 0.2 eV [Smit, 1959; Prakash, 1987; El-Shabasy, 1997]. Por lo tanto, existe una discrepancia en la literatura en este punto. Es bien sabido que los cálculos en el marco de las aproximaciones locales o semi-locales como GGA subestiman el gap de muchos sistemas (o incluso predicen un carácter metálico). En este caso, GGA predice un gap de 0.6 eV, un valor que es el triple de los menores gaps reportados, lo que lleva a pensar que estos últimos valores experimentales, en base a los cálculos en otros óxidos metálicos, podrían no ser correctos, o estar afectados por las características de la muestra. La aproximación GGA+ U , con un U del orden de 5 eV, predice gaps del orden de 2.0 eV para diferentes óxidos de Fe (en los cuales la banda de valencia tiene un carácter predominantemente $2p$ -O, y la banda de conducción un carácter $3d$ -Fe), como son la ferrita de Ti (TiFe_2O_4) y ZFO. Para esta última el resultado del gap es prácticamente independiente de la

configuración de espín, siempre que ésta sea antiferromagnética. El problema que tienen estos cálculos es que están basados en un parámetro externo de energía en principio arbitrario. A fin de dar una respuesta a la pregunta de cuál es el valor del ancho del gap de ZFO, sin el uso de factores arbitrarios, se realizaron cálculos utilizando la aproximación de Becke-Johnson propuesta por Tran-Blaha (TB-mBJ) para el potencial de correlación e intercambio [Tran, 2009; Becke, 2006]. Esta aproximación permite predecir la estructura de bandas y el gap de energía de semiconductores y aislantes, con una precisión comparable a la de métodos que son de varios órdenes de magnitud más costosos en tiempo y recursos computacionales. La aproximación TB-mBJ da como resultado un gap de energía de 2.4 eV para ZFO para la configuración AF2, ver figura 2.6. Resultados muy similares se obtuvieron para las otras configuraciones antiferromagnéticas estudiadas (AF1 presenta un gap menor, del orden de 2.0 eV). Este resultado confirma la validez del resultado obtenido utilizando el valor correctivo $U=5.0$ eV para los niveles 3d del Fe, y está en muy buen acuerdo con los trabajos experimentales que reportan gaps de energía del orden de 2 eV.

Figura 2.6. DOS de ZFO obtenida a partir de los cálculos con TB-mBJ para la configuración de espín AF2. Las energías están referidas al nivel de Fermi (E_F), denotado por la línea vertical.

A fin de discutir la estructura de bandas de ZFO con más detalle, en la figura 2.7 se

Figura 2.7. DOS para ZFO obtenida a partir de cálculos con GGA+ U ($U=5$ eV) para la configuración de espín AF2: **a)** total, y parciales (contribuciones de cada átomo) **b)** 3d-Fe (un Fe con espín positivo (línea roja) y uno con espín negativo (línea negra)) **c)** 2p-O, **d)** 3d-Zn, y **e)** 3d-Zn cuando se aplica el parámetro correctivo U también a estos estados. Las energías están referidas al nivel de Fermi (E_F), denotado por la línea vertical.

presenta la DOS parcial (contribuciones de cada átomo) de ZFO obtenida de los cálculos con GGA+ U . Como se puede ver en esta figura, los niveles (ocupados) $3d$ del Fe forman una banda por debajo de la banda de valencia (en el rango de -7.6 a -6.2 eV). La banda de valencia de ZFO (la cual va 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 Zn y $3d$ del Fe. Estas hibridaciones dan cuenta de la naturaleza covalente de ZFO. 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. Similares resultados se obtuvieron en los cálculos con la aproximación TB-mBJ, ver figura 2.8.

Figura 2.8. DOS para ZFO obtenida a partir de cálculos con la aproximación TB-mBJ para la configuración de espín AF2: **a)** total, y parciales (contribuciones de cada átomo), **b)** $3d$ -Fe (un Fe con espín positivo (línea roja) y uno con espín negativo (línea negra)), y **c)** $2p$ -O. Las energías están referidas al nivel de Fermi (E_F), denotado por la línea vertical.

Como se puede ver en la Figura 2.7 (d), los estados $3d$ del Zn (completamente ocupados) forman una banda estrecha localizada en el rango de energía de -4.0 a -6.0 eV (energéticamente localizada en la parte inferior de la banda de valencia). En consecuencia, es de esperarse que la aplicación de un parámetro correctivo U a estos estados no produzca ningún cambio importante en la estructura de bandas del sistema. En efecto, cuando se aplica una corrección de $U=5$ eV a los estados $3d$ del Zn, la banda se mueve 1 eV hacia menores energías (comparar las figuras 2.7 (d) y 2.7 (e)), y presenta una localización ligeramente mayor. Como consecuencia, la hibridación con la banda $2p$ del oxígeno se reduce. Pero, como era de esperarse, la aplicación del parámetro correctivo U a los estados $3d$ del Zn no produce ningún cambio en el gap de energía, y como se verá, tampoco en otras magnitudes estructurales o electrónicas.

Finalmente, en la figura 2.9 se muestra la densidad electrónica en un plano paralelo al $(0; 0; 0)$. En esta figura se observa claramente la interacción entre los átomos Fe mediada por un oxígeno (Fe-O-Fe, con un ángulo del orden de 90°), que es la interacción de súper-intercambio que gobierna al sistema. También puede notarse que no hay interacción directa en la dirección Fe-Fe.

Figura 2.9. Densidad de espín de ZFO en un plano paralelo al $(0; 0; 0)$. El resultado corresponde a cálculos empleando la aproximación GGA+ U ($U=5$ eV).

2.3. Parámetros Hiperfinos.

Existen diferentes trabajos experimentales reportados en la literatura donde se presentan las propiedades hiperfinas en sitios Fe de ZFO, los cuales utilizan como herramienta a la espectroscopía Mössbauer (EM). Estos estudios se han realizado en diferentes tipos de muestras (crecidas en diferentes condiciones de temperatura, presión, etc.), volumétricas, nanopartículas, películas delgadas, etc. Una recopilación de estos resultados de EM se muestra en la tabla 2.5.

Las medidas realizadas mediante EM se pueden separar en dos grupos. Están las medidas realizadas a 300 K y las medidas realizadas a bajas temperaturas (4.2 K, o por lo menos por debajo de los 10 K). En el primer caso, la mayoría de los trabajos reportan interacciones paramagnéticas a 300K [Evans, 1971], mientras que en el caso de las medidas a bajas temperaturas se han encontrado dos sextetes magnéticos (patrón de seis líneas) [Schiessl, 1996]. En estos trabajos, en general, la interpretación de los resultados Mössbauer está basada en conjeturas arbitrarias y además prestan muy poca atención a la estructura local en el sitio y en el entorno de la sonda ^{57}Fe . Dada la similitud entre los resultados experimentales, por simplicidad, se compararán las predicciones obtenidas en los cálculos *ab initio* con los resultados experimentales a 4.2 K reportados por W. Schiessl [Schiessl, 1996], y también con los obtenidos por Evans [Evans, 1971] a 300 K.

Desde el punto de vista teórico, se han reportado muy pocos estudios relacionados con el cálculo de las propiedades hiperfinas de la ferrita de Zn. Sólo los trabajos de Mitchell et al. [Mitchell, 1996] y Schiessl et al. [Schiessl, 1996] reportan resultados de cálculos de las propiedades hiperfinas en los sitios Fe en ZFO, y en ambos casos se empleó el método de Hartree-Fock. Aquí, las propiedades hiperfinas se calcularon considerando “clusters” formados por un átomo de Fe en el sitio *B* y sus seis oxígenos primeros vecinos (O_{NN}). El resto del sistema se incluyó en los cálculos considerando a todos los sitios Fe, Zn y O más allá del cluster Fe- O_{NN} como cargas puntuales. Este esquema implica una simplificación excesiva del sistema real, y no puede tener en cuenta la complejidad verdadera del problema.

En el trabajo de W. Schiessl et al. [Schiessl, 1996] se utilizaron, además de EM, las técnicas de difracción de neutrones (DN) y de rotación y relajación de espín en muones (μSR), esto con el fin de determinar las propiedades magnéticas de ZFO. Para estos

Muestra	ϕ	T (K)	B_{HF} (T)	IS (mm/s)	QS o ε (mm/s)	Sitio	Ref.
Prístina (bulk)	0	300 K	-	0.350 ₆	0.333 ₁		[Evans, 1971]
Prístina (bulk)	0	300 K 4.2 K	- 50.57 ₂ 49.66 ₁₈	0.331 ₂ 0.341 ₅	0.3240 ₃ 0.020 ₃ 0.059 ₇	B-OMLA B-OMCA	[Schiessl, 1996]
NP (7 nm)		4.2	49.7 ₆ 52.3 ₈	0.25 ₃ 0.36 ₄	0 0	A B	[Lima, 2010]
(Mn, Zn) NP	0.55	4.2	48.91 ₂ 49.37 ₂	0.262 ₁ 0.369 ₅		A B	[Isfahani, 2012]
NP	0.04 0.144 0.164	300 K		0.32 0.32 0.32	0.38 0.41 0.44		[Niyafar, 2014]
NP (10 nm)	Alto	300 K 4.2 K	- 50.5 51.1 48.0	0.32 0.32 0.34 0.35	0.49	A B B	[Evans, 1971]
NP (6 nm)		300 K 4.2 K	- 47.8 ₂ 50.7 ₂	0.34 0.23 ₁ 0.21 ₁	0.47 0.051 ₁ 0.01 ₁	A B	[Stewart, 2007]
NP (13 nm, ball milling)		300 K 4.2 K	- 50.1 ₂ 51.8 ₂	0.34 0.19 ₁ 0.21 ₁	0.81 0.08 ₁ 0.04 ₁	A B	

Tabla 2.5. Recopilación de resultados experimentales obtenidos mediante EM usando ^{57}Fe como sonda en diferentes muestras de ZnFe_2O_4 a 4.2 y 300 K. Además de los parámetros hiperfinos, se reportan algunas características de las muestras, como el grado de inversión (ϕ), temperatura de medida, y el tipo de asignación hecha a las interacciones observadas. La notación OMLA y OMCA se refieren a órdenes magnéticos de largo y corto alcance respectivamente. El QS se obtiene en experimentos a altas temperaturas (fase paramagnética), y el ε se obtiene a bajas temperaturas (menores a 10 K).

estudios se utilizaron muestras cuyo grado de inversión estaba por debajo de los límites de detección experimental. Los resultados de los experimentos con la técnica de DN mostraron que por debajo de $T=10.5$ K coexisten un orden magnético de corto alcance (OMCA) y un orden magnético de largo alcance (OMLA). Las regiones que presentan un OMCA son muy pequeñas, del orden de los 30 Å. Una conclusión importante que se extrae

de los resultados, es que los ordenamientos magnéticos de corto y largo alcance son básicamente similares, pero no precisamente los mismos. Además, los experimentos también mostraron que el OMCA no se produce por una inversión parcial, sino que es una propiedad intrínseca de ZFO. Aunque el origen de este orden todavía no está muy claro.

Para ZFO prístina todos los átomos de Fe "observan" el mismo entorno, por lo tanto es esperable que por debajo de 10.5 K el espectro Mössbauer de ^{57}Fe se pueda ajustar con un sexteto magnético. Sin embargo, como ya se ha dicho, los experimentos muestran que los mejores ajustes a los espectros se obtienen cuando se considera una superposición de dos sextetos magnéticos. Uno de los sextetos (HFI1) se caracteriza por tener un B_{HF} de 50.57 T, mientras que el otro sexteto (HFI2) presenta un B_{HF} ligeramente menor, de 49.66 T, ver tabla 2.6. En base a los resultados de difracción de neutrones, y de rotación y relajación de espín en muones, los dos tipos de interacciones hiperfinas observadas por debajo de 10.5 K se atribuyeron a los órdenes magnéticos de largo y de corto alcance, los cuales coexisten por debajo de 10 K (HFI1 y HFI2 respectivamente). Cabe resaltar que esta asignación no se realizó en base a ningún modelo teórico.

Experimental	T_M	B_{HF} (T)	IS (mm/s)	ϵ (mm/s)	QS (mm/s)
	4.2 K [Schiessl, 1996]	50.57 ₂ 49.66 ₁₈	0.331 ₂ 0.341 ₅	0.020 ₃ 0.059 ₇	--- ---
	300 K [Evans, 1971]	---	0.350 ₆	---	0.333 ₁
Método FP-LAPW, GGA	Configuración	B_{HF} (T)	IS (mm/s)	ϵ (mm/s)	QS (mm/s)
	FM	43.0	0.62	0.04	0.24
	AF2	48.3	0.53	0.03	0.18
Método FP-LAPW, GGA+ U ($U=5$ eV)	FM	48.5	0.39	0.07	0.28
	AF1	51.2	0.39	0.05	0.20
	AF4	50.6	0.38	0.05	0.22
	AF3	51.3	0.38	0.05	0.23
	AF5	50.5	0.38	0.05	0.23
	AF2	51.1	0.38	0.06	0.24

Tabla 2.6. Resultados experimentales obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer (usando ^{57}Fe como sonda) en muestras de ZnFe_2O_4 a 4.2 y 300 K, y predicciones obtenidas mediante cálculos *ab initio* para las diferentes configuraciones magnéticas estudiadas en la presente Tesis.

Volviendo a las predicciones de los cálculos realizados en el marco de la presente Tesis, en la tabla 2.6 se puede ver que todas las configuraciones antiferromagnéticas estudiadas presentan parámetros hiperfinos muy similares (B_{HF} del orden de 51 T, IS del orden de 0.38 mm/s, y ε entre 0.02 y 0.03 mm/s). Para el caso de la configuración ferromagnética se obtuvo un B_{HF} claramente menor (48.5 T), y un valor de ε más grande. La diferencia entre los valores de B_{HF} obtenidos para las configuraciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas está por encima del error de convergencia de los cálculos. A partir de la comparación teoría-experimento, se puede atribuir la interacción HFI1 (OMLA) observada experimentalmente a las configuraciones antiferromagnéticas, y de forma más específica (en base al criterio de menor energía) a la configuración AF2. Por lo que la interacción HFI2 (OMCA) se puede asociar a la configuración ferromagnética de ZFO. Esta conclusión es muy diferente a la presentada en el trabajo de W. Schiessl (donde se afirma que ambos órdenes magnéticos son de tipo antiferromagnético), sin embargo está de acuerdo con las conclusiones obtenidas en el trabajo de Yamada et al. [Yamada, 2002; Tomiyasu, 2011], en donde las interacciones entre átomos de Fe a primeros vecinos en ZFO son del tipo ferromagnética, mientras que las interacciones a terceros vecinos son del tipo antiferromagnética. De esta forma, los resultados aquí obtenidos avalan el modelo de moléculas de espín propuesto por Yamada et al. [Yamada, 2002]. Por lo tanto, en este marco, el estado magnético fundamental de ZFO se puede modelizar como un conjunto de pequeños agrupamientos de espines (moléculas de espín) ferromagnéticamente alineados, los cuales están inmersos en un orden antiferromagnético de largo alcance. La interacción entre los espines que forman la molécula (interacción intramolecular) es de corto alcance, y ésta es mucho menos intensa que la interacción intermolecular.

Los espectros Mössbauer se pueden ajustar, a temperatura ambiente (300 K), con un doblete originado en una interacción cuadrupolar eléctrica, caracterizada por un $QS=0.33$ mm/s y un $IS=0.35$ mm/s. Luego, es importante resaltar que estos resultados experimentales a 300 K sólo se pueden comparar de forma "cruda" con las predicciones de los cálculos *ab initio*. Esto se debe a que los resultados de los cálculos corresponden a una temperatura de 0 K, y en consecuencia todos los posibles efectos térmicos no son tenidos en cuenta. Además, para empeorar el problema, se tiene que a 300 K el compuesto de ZFO se comporta como un paramagneto, por lo cual no es posible realizar una simulación *ab initio* en este tipo de sistemas, debido a que se necesitaría una súper-celda extremadamente

grande para poder considerar todas las direcciones y las fluctuaciones de espín. Por lo tanto, para los cálculos *ab initio* se utilizó (como aproximación) la configuración AF2. Aunque está claro que este hecho es una “debilidad” del modelo DFT para obtener la estructura electrónica (y en consecuencia los parámetros hiperfinos), sin embargo se puede concluir que los cálculos *ab initio* reproducen de forma correcta los resultados obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer con la sonda ^{57}Fe a 300 K (ver tabla 2.6).

Finalmente, en la tabla 2.7 se puede ver que el hecho de agregar un término correctivo U de 5 eV a los niveles $3d$ del Zn (además del ya aplicado para los niveles $3d$ del Fe), no afecta de forma considerable a la predicción de los parámetros hiperfinos en relación a los ya vistos.

Configuración magnética	$U=5$ eV	B_{HF} (T)	IS (mm/s)	ε (mm/s)	QS (mm/s)
FM	Para $3d$ -Fe	48.5	0.39	0.07	0.28
	Para $3d$ -Fe y $3d$ -Zn	48.3	0.40	0.07	0.28
AF2	Para $3d$ -Fe	51.1	0.38	0.06	0.24
	Para $3d$ -Fe y $3d$ -Zn	51.4	0.40	0.06	0.24

Tabla 2.7. Predicciones obtenidas mediante cálculos *ab initio* para los parámetros hiperfinos en los sitios Fe aplicando la corrección U para los niveles $3d$ del Fe, y para el caso en que el U se aplica a los niveles $3d$ del Fe y a los $3d$ del Zn.

2.4. Referencias.

- [Becke, 2006] Becke and E. R. Johnson. J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [Cannella, 1972] Cannella, V. and Midosh, J. A. Phys. Rev. B 1972, 6, 4220-4237.
- [Chen, 2007] Xi-Ming Chen, Yu Liu and Hui-Ning Dong. Phys. Scr. T129 (2007), 144–148.
- [Chukalkin, 1988] Yu. G. Chukalkin and V. R. Shtirts, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 30, 2919 (1988) [Sov. Phys. Solid State 30, 1683 (1988)].
- [El-Shabasy, 1997] El-Shabasy, M. J. Magn. Mater. 1997, 172, 188-192.
- [Evans, 1971] Evans, B. J.; Hafner, S. S.; Weber, H. P. J. Chem. Phys. 1971, 55, 5282-5288.

- [Gomes, 2005] Gomes, J. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Mestnik-Filho, J.; Itri, R.; Depeyrot, J. J. *Magn. Magn. Mater.* 2005, 289, 184-187.
- [Hakim, 2011] Hakim, M. A.; ManjurulHaque, M.; Huq, M.; and Nordblad, P. *Physical B* 2011, 406, 48–51.
- [Hudson; 1967] A. Hudson and H. J. With field, *Mod. Phys.* 12, 165 (1967).
- [Isfahani, 2012] M. J. Nasr Isfahani and V. Sepelak. *Iranian Journal of Physics Research*, 12 (3), 2012.
- [Kamazawa, 1999] K. Kamazawa, Y. Tsunoda, K. Odaka, and K. Kolin, *J. Phys. Chem. Solids* 60, 1261, 1999.
- [Kamazawa, 2003] Kamazawa, K.; Tsunoda, Y.; Kadowaki, H.; Kohn, K. *Phys. Rev. B* 2003, 68, 024412.
- [Kremenovića, 2017] Kremenovića, A.; Antić, .; Vulić, P.; Ianuša, J.; Tomic, A. *J. Mag. Mag. Mater.* 2017, 426, 264–266.
- [Köning, 1970] Köning, U.; Bertaut, E. F.; Gros, Y.; and Chol, G. *Solid State Commun.* 1970, 8, 759-764.
- [Li, 2007] Fashen Li, Haibo Wang, Li Wang, Jianbo Wang. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, 309, 295-299.
- [Lima, 2010] E. Lima, E. De Biasi, M. Vasquez Mansilla, M. E. Saleta, F. Effenberg, L. M. Rossi, R. Cohen, H. R. Rechenberg, and R. D. Zysler. *J. Appl. Phys.* 108, 103919 (2010).
- [Manikandan, 2013] Manikandan, A.; Judith Vijaya, J.; Sundararajan, M.; Meganathan, C.; John Kennedy, L.; Bououdina, M. *Superlattices and Microstructures* 2013, 64, 118–131.
- [Melo, en redacción] J. Melo Quintero, K. Salcedo Rodríguez, A. Mudarra, A. Gil Rebaza, C. Rodríguez Torres, L. Weissmann and L. Errico. “*Electronic structure, magnetic and hyperfine properties the TiFe₂O₄ spinel using ab-initio calculations*”. En redacción.
- [Mitchell, 1996] Mitchell, D. W.; Das, T. P.; Potzel, W.; Schiessl, W.; Karzel, H.; Steiner, M.; Köfferlein, M.; Hiller, U.; Kalvius, G. M.; Martin, A.; Schäfer, W.; Will G.; Halevy, I.; Gal, J. *Phys. Rev. B.* 1996, 53, 7684-7698.
- [Niyafar, 2014] Niyafar, M. *Journal of Magnetism* 2014, 19, 101-105.
- [Prakash, 1987] Prakash, J. *Mater. Sci. Lett.* 1987, 6, 651-652.

- [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, R. Phys. Rev. B 1996, 53, 9143-9151.
- [Singh, 2001] Singh, J.; Gupta, M.; and Gupta, R. Phys. Rev. B 2001, 63, 205102.
- [Smit, 1959] Smit, J. and Wijn, H. P. J. "*Ferrites*". Philips Technical Library, 1959.
- [Soliman, 2011] Soliman, S.; Elfalaky, A.; Fecher, H.; and Felser, C. Phys. Rev. B. 2011, 83, 085205.
- [Stewart, 2007] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. García, and F. G. Requejo. Physica B: Condensed Matter 389 (1), 155-158, 2007.
- [Tomiyazu, 2011] Tomiyazu, K. and Kamazawa, K. J. Phys. Soc. Jpn. 2011, 80, SB024-1 SB024-3.
- [Tran, 2009] F. Tran and P. Blaha. Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009); A. D.
- [Usa, 2004] Usa, T.; Kamazawa, K.; Sekiya, H.; Nakamura, S.; Tsunoda, Y.; Kohn, K.; and Tanaka, M. J. Phys. Soc. Jpn. 2004, 73, 2834–2840.
- [Weissmann, 2011] M. Weissmann and R. Weht, Phys. Rev. BB 84, 144419 (2011).
- [Yamada, 2002] Yamada, Y.; Kamazawa, K.; Tsunoda, Y. Phys. Rev. B 2002, 66, 064401.
- [Yamamoto, 2001] Youhei Yamamoto, Hidekazu Tanaka and Tomoji Kawai. Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001), L545–L547.

Capítulo 3. La Ferrita de Zinc con Vacancias de Oxígeno ($\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32-\delta}$).

El fenómeno de ferromagnetismo a temperatura ambiente en sistemas no magnéticos ha generado un gran interés en los últimos años [Mударra, 2012]. El origen de este comportamiento se ha relacionado con defectos estructurales, tanto del tipo extrínsecos como intrínsecos, presentes en el sistema [Yazyev, 2010; Volnianska, 2010; Stoneham, 2010]. Comprender el origen del orden magnético y del mecanismo de acoplamiento implicado en estos sistemas es esencial para el desarrollo de nuevas estrategias tecnológicas para el diseño de materiales adecuados para aplicaciones en espintrónica.

Los defectos extrínsecos se pueden generar dopando a la red huésped (no magnética) con metales de transición, tanto magnéticos como no magnéticos. Este tema de estudio ha despertado un gran interés en las últimas décadas [Dietl, 2000]. Por otro lado, el ferromagnetismo que presentan los óxidos no magnéticos y no dopados, se ha relacionado con defectos tales como las vacancias o el desorden local generado, por ejemplo, por cambios en la ocupación de sitios (defectos intrínsecos) [Ogale, 2010]. Ambos casos se conocen como magnetismo inducido por defectos estructurales (DIM) [Yazyev, 2010; Volnianska, 2010; Stoneham, 2010]. El papel que juegan los defectos en el comportamiento ferromagnético del sistema, y cuál es el defecto predominante en el mismo (en el óxido estudiado), no ha sido comprendido completamente todavía.

En este marco, se ha reportado magnetismo en grafito [Esquinazi, 2003] y posteriormente se observó el fenómeno de ferromagnetismo en óxidos no magnéticos como ZnO , TiO_2 , SnO_2 o HfO_2 [Stoneham, 2010; Sundaresan, 2006; Fukumura, 2005; Wang, 2012]. Asimismo, se han reportado resultados sobre la aparición de ferromagnetismo en polvos y en películas de TiO_2 dopados con iones no magnéticos como N [Drera, 2010; Cruz, 2009], C [Ye, 2009] o Cu [Duhalde, 2005]. El conjunto de resultados experimentales muestra que una de las posibles causas del ferromagnetismo en estos óxidos se origina en la concentración y en la distribución inhomogénea de las vacancias de oxígeno, las cuales pueden estar en una dada región del material, en una concentración lo suficientemente elevada, como para dar lugar a un acoplamiento del tipo ferromagnético [Yoon, 2006; Osorio, 2007; Coey, 2010]. Esto daría una evidencia de que

el ferromagnetismo en estos sistemas es un fenómeno complejo, el cual involucra la interacción entre vacancias de oxígeno, defectos de red, interfaces y bordes de grano, y eventuales impurezas dopantes [Coey, 2010]. En particular, en diferentes trabajos del grupo de investigación en el cuál se desarrolla esta Tesis [Duhalde, 2005; Errico, 2005; Rodríguez, 2007; Rodríguez, 2008] se reportó ferromagnetismo a temperatura ambiente en películas delgadas de TiO_2 y SnO_2 dopadas con impurezas metálicas, tanto magnéticas como no magnéticas. Mediante cálculos de primeros principios se demostró que la presencia de las impurezas (incluso impurezas no magnéticas) disminuye la energía de formación de vacancias de oxígeno, por lo cual las muestras dopadas presentan una mayor concentración de vacancias. Además de incrementar el momento magnético, las vacancias de oxígeno también favorecen el ordenamiento ferromagnético. Este acoplamiento magnético fue explicado en el marco del modelo “*bound-magnetic polarons*”, ver referencias [Mudarra, 2014; Mudarra, 2015], el cual da cuenta del mecanismo de interacción magnética de corto y de largo alcance. En estos trabajos se demostró también que es posible obtener una respuesta ferromagnética, incluso en el óxido puro, si se genera un número suficiente de vacancias [Duhalde, 2005; Errico, 2005; Rodríguez, 2007].

Algunos trabajos más relacionados con el sistema de estudio en esta Tesis han demostrado que los defectos estructurales alteran el comportamiento magnético de sistemas, que aun teniendo elementos magnéticos, son paramagnéticos a temperatura ambiente [Errico, 2005; Rodríguez, 2007]. Un ejemplo de esto es el caso de la ferrita de Zn. En este caso, se ha demostrado experimentalmente (mediante dicroísmo circular magnético, XMCD) y en forma teórica (mediante métodos *ab initio*), que la formación de vacancias de oxígeno puede ser la causa principal del origen del comportamiento ferrimagnético de ZFO [Rodríguez, 2011; Rodríguez, 2014].

Teniendo en cuenta todo esto, el tema central de este capítulo será el de estudiar el rol que juegan las vacancias de oxígeno en las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas e hiperfinas de la ferrita de Zn.

3.1. Propiedades Estructurales.

Para estudiar el efecto que tienen las vacancias de oxígeno en las propiedades estructurales, magnéticas e hiperfinas del compuesto reducido ZFO ($\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32-\delta}$) se

utilizó la celda de 56 átomos descrita en el capítulo previo, en la cual se removió un átomo de oxígeno ($\delta=1$), teniendo en cuenta los cambios de volumen y las distorsiones estructurales producidas por dicha vacancia. En esta súper-celda, la concentración de vacancias es de 3%. Para este estudio se consideraron nuevamente el orden ferromagnético y las cinco configuraciones antiferromagnéticas presentadas en el capítulo anterior (ver tabla 2.1 del capítulo 2). Todos los cálculos *ab initio* de la estructura con vacancias se realizaron empleando la aproximación GGA+ U (con $U=5$ eV).

En la figura 3.1 se muestran los resultados obtenidos para la energía del sistema $\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$ en función del parámetro de red a para las diferentes configuraciones de espín estudiadas. Para una mejor visualización las configuraciones AF4 y AF5 no se incluyeron en dicha figura (las diferencias de energía entre las configuraciones, AF3, AF4 y AF5 se incluyen en el tamaño de los puntos). Los resultados de estos cálculos muestran que, para la configuración de espín de mínima energía, $a=8.47$ Å, ver figura 3.1. Este resultado es independiente de la configuración magnética estudiada, y muestra que la vacancia de oxígeno induce un pequeño aumento en el parámetro de red (el parámetro de red aumenta de 8.46 Å para ZFO prístina a 8.47 Å para el caso de ZFO con una vacancia de oxígeno). Las diferencias en los valores de a entre las diferentes configuraciones de espín están en el orden del error de precisión del cálculo. El resultado aquí obtenido es opuesto al resultado reportado en la referencia [Yao, 2016]. En este trabajo los autores reportan que una vacancia de oxígeno reduce el valor de a para el caso de $\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$ a 8.204 Å. Este resultado genera muchas dudas, ya que los mismos autores reportan para el caso de ZFO prístina $a=8.274$ Å [Yao, 2013], el cual está en muy mal acuerdo con los valores reportados para el parámetro de red de ZFO estequiométrica (en el rango de 8.43 a 8.52 Å). Este valor $a=8.274$ Å corresponde al caso en el que ZFO se encuentra bajo una presión del orden de 15 GPa [Levy, 2000]. Adicionalmente, los cálculos realizados por J. Yao et al. fueron realizados empleando la aproximación GGA, y además sin considerar la polarización de espín. Esto último hace que los resultados obtenidos sean incorrectos.

Además de inducir un pequeño aumento en el volumen de la celda, la vacancia de oxígeno también induce una fuerte distorsión estructural en la red de $\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$. En efecto, debido al carácter altamente iónico del compuesto ZFO, los átomos de Fe vecinos a

Figura 3.1. Energía de $\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$ en función de a para las diferentes configuraciones de espín estudiadas. Los resultados fueron obtenidos en el marco de los cálculos con la aproximación GGA+ U ($U=5$ eV). El mínimo de energía corresponde a $8.47 \text{ \AA}$.

la vacancia se repelen entre si y dejan un gran “agujero” en el sitio de la vacancia. Dependiendo de la configuración de espín, algunos átomos de Fe se pueden desplazar hasta $0.15 \text{ \AA}$ de sus posiciones de equilibrio respecto a ZFO prístina. La magnitud de esta distorsión estructural decrece fuertemente para esferas de coordinación más allá de los primeros vecinos a la vacancia. Para la configuración de mínima energía (AF2), la distancia entre los Fe al sitio de la vacancia pasa de 2.04 a $2.10 \text{ \AA}$ para dos de los Fe vecinos (Fe1 y Fe2, ver figura 3.2) y a $2.13 \text{ \AA}$ para el Fe restante (Fe3 en la figura 3.2). Los átomos de Fe segundos vecinos al sitio de la vacancia (Fe4 en la figura 3.2), originalmente localizados a $3.53 \text{ \AA}$, esencialmente no se ven afectados por la presencia de la vacancia de oxígeno (después de la relajación estructural la distancia al sitio de la vacancia es de $3.54 \text{ \AA}$).

Finalmente, se calculó la energía necesaria para la formación de una vacancia de oxígeno (E^{vac}) a partir de:

$$E^{vac} = E^{AF2+vac} - E^{AF2} + \mu(O) \quad (3.1)$$

Donde $E^{AF2+vac}$ y E^{AF2} son las energías totales de las configuraciones AF2 con una vacancia de oxígeno y de la AF2 sin vacancia (ZFO estequiométrica) respectivamente, mientras que $\mu(O)$ es el potencial químico del átomo de oxígeno. Suponiendo que $\mu(O)$ sea la mitad de la energía total de una molécula de oxígeno (calculada con la misma precisión que la energía de ZFO prístina y con una vacancia de oxígeno), resulta que la energía de formación de la vacancia es de 7.80 eV. Este valor para la energía de formación de una vacancia de oxígeno depende del modelo utilizado para la obtención del potencial químico del átomo de oxígeno, sin embargo el presente estudio está enfocado en la variación de E^{vac} con el tipo de defecto estructural, y no con su valor absoluto.

Figura 3.2. Parte de la celda unidad de ZFO con la configuración de espín AF2 en donde se indican los átomos de Fe (esferas doradas) primeros (Fe1, Fe2, Fe3) y segundos vecinos (Fe4) a la vacancia de O (esfera blanca). Las flechas indican la orientación de espín de los Fe ($\uparrow$ y $\downarrow$). Las esferas rojas representan a los átomos de oxígeno.

3.2. Propiedades Magnéticas y Ordenamiento Magnético.

Después de estudiar los cambios estructurales producidos por la vacancia de oxígeno, se puede discutir sobre la estabilidad de las diferentes configuraciones de espín estudiadas. De forma similar a lo obtenido para la estructura prístina, las configuraciones antiferromagnéticas son las que tienen las energías más bajas, y nuevamente la AF2 es la de mínima energía, ver tabla 3.1.

Configuración magnética	ΔE (meV/f.u.)
FM	0
AF1	-30
AF4	-39
AF3	-40
AF5	-41
AF2	-44

Tabla 3.1. Energías (ΔE) de las diferentes configuraciones magnéticas estudiadas para ZFO con una vacancia de oxígeno ($\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$). Las energías están referidas al orden ferromagnético ($\Delta E = E^{AF} - E^{FM}$). Valores más negativos de ΔE indican la configuración más estable.

Se puede ver que al comparar las tablas 2.2 (del capítulo 2) y 3.1, que las diferencias de energías entre todas las configuraciones de espín antiferromagnéticas siguen siendo muy pequeñas, por lo cual el comportamiento tipo vidrio de espín se sigue manteniendo. Además, un resultado interesante es que la diferencia de energía entre las configuraciones AF2 y la ferromagnética se reduce ligeramente al introducir la vacancia de oxígeno. Para explorar este punto, se realizaron cálculos considerando varias vacancias (dos, tres y cuatro) en la celda de ZFO. Para estos estudios, si bien se tuvo en cuenta las distorsiones estructurales inducidas por las vacancias en cada caso, se fijó el parámetro de red en el obtenido para el caso de una vacancia. Además, las vacancias se distribuyeron en la celda de ZFO de forma tal que en cada caso quedaran lo más lejos posible unas de otras. En un cálculo riguroso se exige estudiar tanto la variación del parámetro de red para cada concentración de vacancias, así como también, para un dado valor de δ (mayor que 1), determinar cuál es la distribución de las vacancias en la red de ZFO que conduce al sistema de menor energía. Sin embargo, estos estudios requieren un volumen muy grande de cálculos, y debido a que el objetivo de esta Tesis es sólo la de tener una idea general del rol principal que tienen las vacancias de oxígeno, este estudio se llevó a cabo con las hipótesis previamente mencionadas.

Como se puede ver en la figura 3.3, aunque la configuración antiferromagnética es siempre la de menor energía, la diferencia de energía entre las configuraciones antiferromagnética y la ferromagnética se reduce a medida que se incrementa el número de

vacancias (de una a tres). Este resultado es un primer indicio de que una concentración (y distribución) adecuada de vacancias de oxígeno podría favorecer un alineamiento ferrimagnético.

Figura 3.3. Diferencia de energía entre las configuraciones AF2 y ferromagnética ($E^{AF2} - E^{FM}$) en función del número de vacancias de oxígeno ($\delta=0, 1, 2, 3$ y 4 , donde 0 corresponde al caso estequiométrico) para ZFO ($Zn_8Fe_{16}O_{32-\delta}$).

Para seguir conociendo el rol que juegan las vacancias de oxígeno en el ordenamiento magnético, aquí también se estudió, de la misma forma que en el caso de ZFO prístina, el efecto de invertir el espín de un Fe, es decir, sistemas de ordenamiento ferrimagnético. A diferencia del caso de ZFO estequiométrica, en donde no hay una diferencia en invertir el espín de cualquier Fe, aquí es necesario estudiar como depende la energía del sistema en función del Fe al que se le invierte el espín, debido a que es necesario tener en cuenta la distancia del Fe con espín invertido al sitio de la vacancia de oxígeno. Los resultados obtenidos fueron que de todas las configuraciones ferrimagnéticas (con un único espín invertido), aquella de menor energía corresponde al caso de la configuración AF2 cuando se invierte el espín del Fe1 o del Fe2 (primeros vecinos al sitio de la vacancia, ver figura 3.2), esta configuración será llamada configuración FERRI3. En este caso, la diferencia de energía $\Delta E = E^{AF2} - E^{FERRI3}$ es de -1 meV/f.u., ver tabla 3.2 (esta

tabla es similar a la tabla 3.1, en donde se ha agregado la configuración FERRI3, lo cual se hizo para una mejor comparación). Esta diferencia de energía es menor que el error de convergencia del cálculo, por lo que se puede decir que las configuraciones AF2 y FERRI3 son soluciones degeneradas, y como son las soluciones de mínima energía, entonces el estado fundamental de $\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$ es degenerado.

Configuración magnética	ΔE (meV/f.u.)
FM	0
AF1	-30
AF4	-39
AF3	-40
AF5	-41
FERRI3	-43
AF2	-44

Tabla 3.2. Energías (ΔE) de las diferentes configuraciones magnéticas estudiadas, en donde se ha incluido la configuración FERRI3, para ZFO con una vacancia de oxígeno ($\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$). Las energías están referidas al orden ferromagnético ($\Delta E = E^{AF} - E^{FM}$). Valores más negativos de ΔE indican la configuración más estable.

La presencia de la vacancia de oxígeno produce cambios en los momentos magnéticos de los átomos de Fe. Para el caso de la configuración AF2, los cálculos *ab initio* predicen que los átomos de Fe primeros vecinos a la vacancia cambian sus momentos magnéticos a $+4.0 \mu_B$ (Fe1 y Fe2) y $-3.6 \mu_B$ (Fe3). Todos los demás átomos de Fe de la celda presentan momentos magnéticos de $\pm 4.2 \mu_B$, como en el caso de la estructura prístina. Además, también se encontró una polarización de espín en algunos átomos de oxígeno del orden de $0.1 \mu_B$ (los átomos de Zn permanecen sin polarización). Estos cambios en los momentos magnéticos de los átomos de Fe primeros vecinos al sitio de la vacancia también ocurren para las otras configuraciones antiferromagnéticas estudiadas.

El cambio en los momentos magnéticos de los tres átomos de Fe vecinos a la vacancia de oxígeno está asociado a un cambio en la población electrónica de estos átomos de Fe. En base a un análisis mediante el método de Bader [Bader, 1994; Bader, 2001], se encontró que para el caso del ordenamiento magnético de menor energía (AF2) la población electrónica en las esferas de los átomos de Fe1 y Fe2 aumentan de $23.695e$ (ZFO prístina) a $23.766e$ ($\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$), y a $23.903e$ para Fe3 (la carga de los otros 52 átomos de la celda permanece prácticamente inalterada). Los cambios en la carga de estos átomos son

menos pronunciados para la estructura ferromagnética (la carga adicional para Fe1, Fe2 y Fe3 es del orden de $0.08e$). Estos resultados indican una transición del estado Fe^{3+} al Fe^{2+} para el caso de los Fe primeros vecinos a la vacancia de oxígeno, en particular para el Fe3. Estos cambios en las poblaciones de las esferas de los Fe primeros vecinos son similares a la diferencia de carga entre los átomos de Fe en FeO (Fe^{+2}) y Fe_2O_3 (Fe^{+3}). Más adelante se verá cómo estos cambios en la población electrónica de dichos Fe se ven reflejados en otras propiedades del sistema.

Para el caso de la configuración de espín FERRI3, todos los momentos magnéticos son los mismos que los de la AF2, con la excepción del momento del Fe1, que cambia de $+4.0$ a $-4.0 \mu_B$, lo cual da lugar a una celda con un momento magnético neto de $-8.0 \mu_B$ y a una región con tres espines con la misma orientación (ver figura 3.2). Por lo tanto, este resultado muestra que, al igual que sucede en el caso de otros óxidos [Mudarra, 2014; Mudarra, 2015; Duhalde, 2005; Rodríguez, 2011; Rodríguez, 2014], las vacancias de oxígeno podrían desempeñar un papel fundamental en la respuesta magnética de ZFO, en donde una adecuada concentración y distribución de vacancias de oxígeno pueden dar origen a una respuesta ferrimagnética de dicho compuesto aún a altas temperaturas.

3.3. Densidad de Estados.

Los cambios en la estructura de bandas de ZFO inducidos por la vacancia de oxígeno se pueden ver en la densidad de estados presentada en la figura 3.4. Debido a la presencia de la vacancia de oxígeno el nivel de Fermi se mueve hacia la banda de conducción. Sin embargo, el sistema no responde a un comportamiento de tipo banda rígida, ya que la vacancia induce la aparición de niveles en el gap de energía de ZFO. Estos estados tienen principalmente carácter $3d\text{-Fe}$ (Fe1, Fe2 y Fe3) y $2p\text{-O}$, y se encuentran ubicados espacialmente en estos átomos. Este resultado es independiente del tipo de configuración de espín, y es muy similar al obtenido en cálculos empleando la aproximación TB-mBJ. En estas condiciones el sistema sigue teniendo una naturaleza semiconductor, con un gap del orden de 1.1 eV .

Figura 3.4. DOS total y contribuciones 3d de los átomos de Fe primeros vecinos al sitio de la vacancia (Fe1, Fe2 y Fe3) de $\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$, obtenida a partir de cálculos con GGA+ U ($U=5$ eV) para la configuración de espín AF2. Las energías están referidas al nivel de Fermi (E_F), denotado por la línea vertical.

Similarmente, los cálculos con GGA predicen que el nivel de Fermi se mueve hacia la banda de conducción, ver figura 3.5. Sin embargo, en el marco de esta aproximación, para el término de correlación e intercambio, se obtiene que ZFO reducida presenta un carácter metálico, siendo este resultado muy similar al obtenido en el caso de otros óxidos reducidos (por ejemplo TiO_2 con la estructura de rutilo [Mudarra, 2012]).

Figura 3.5. DOS total de $\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$ obtenida a partir de cálculos con GGA para la configuración de espín AF2. Las energías están referidas al nivel de Fermi (E_F), denotado por la línea vertical.

3.4. Parámetros Hiperfinos.

A continuación se centrará la discusión en el estudio de las propiedades hiperfinas en los sitios Fe de $\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$. Aquí, el objetivo principal será el de determinar cómo cambian los parámetros hiperfinos en función de los defectos, en este caso las vacancias de oxígeno. Este estudio permitirá determinar, a partir de la comparación con los resultados de EM, la presencia de vacancias de oxígeno (y como se verá en los capítulos siguientes, también de otros defectos) en muestras de ZFO preparadas en diferentes condiciones de crecimiento. En otras palabras, se tratará de correlacionar los resultados de EM con la estructura local alrededor del Fe (obtenida mediante los cálculos), y así poder identificar la presencia del defecto y al mismo tiempo poder correlacionar éste con otras propiedades, como la respuesta magnética. Debe tenerse en cuenta que estos cálculos permitirán obtener una tendencia general. Es importante destacar que aquí no se pretende reproducir completamente los resultados experimentales, los cuales (en muestras con defectos) son un promedio estadístico de diferentes configuraciones de defectos (un sistema con un cierto grado de desorden), y para reproducir el sistema real se necesitaría entonces un volumen muy grande de cálculos (uso de grandes súper-celdas en las cuales se puedan estudiar

diferentes concentraciones y distribuciones de diferentes tipos de defectos). Debido a que se van a comparar predicciones *ab initio* con resultados experimentales de EM obtenidos a 300 K, se discutirán los resultados obtenidos para el IS y el QS . Sin embargo, para un estudio más completo, también se discutirá el efecto que tienen los defectos en B_{HF} en los sitios de Fe, aunque hay que tener en cuenta que experimentalmente para $T > T_N$ el sistema de ZFO es paramagnético, y el B_{HF} no puede ser medido.

Como se mostró en la sección 3.1, la vacancia de oxígeno induce una fuerte distorsión estructural en la red de ZFO. Aquí básicamente se vio que los tres Fe primeros vecinos al sitio de la vacancia son repelidos de este sitio. En segundo lugar, en base a un análisis de Bader, se encontró que la presencia de una vacancia de oxígeno induce un cambio en la carga de los Fe vecinos a la vacancia. Debido a que los parámetros hiperfinos son muy sensibles a estos cambios estructurales y electrónicos, entonces los mismos deben ser reflejados en los parámetros IS , QS y B_{HF} , y por lo tanto estos parámetros pueden revelar dichos cambios por una comparación teórico-experimental.

Como se puede ver en la figura 3.6, para la configuración AF2, el IS de dos de los tres átomos de Fe vecinos de la vacancia de oxígeno (Fe1 y Fe2) aumenta hasta 0.47 mm/s. Mientras que el IS del otro Fe vecino (Fe3) aumenta hasta 0.87 mm/s. Este cambio en el IS indica una transición del estado de oxidación de Fe^{+3} a Fe^{+2} , lo cual está de acuerdo con el incremento en la carga electrónica de los átomos de Fe vecinos al sitio de la vacancia. Resultados similares se obtuvieron para la configuración FERRI3 (configuración AF2 con el Fe1 con el espín invertido), pero en este caso el IS del Fe1 también es del orden de 0.87 mm/s. Similares resultados se obtuvieron para las otras configuraciones de espín estudiadas. En consecuencia, el efecto de una vacancia de oxígeno es la de incrementar el IS de sus Fe primeros vecinos, dando como resultado neto un aumento del IS promedio del compuesto de ZFO con una vacancia de oxígeno de 0.40 mm/s (ZFO prístina) a 0.44 mm/s. En el caso de ZFO con más de una vacancia de oxígeno, el efecto es el mismo, en donde ahora el IS promedio es claramente mayor que 0.44 mm/s, debido a que hay más átomos de Fe que incrementan su IS por estar próximos a una vacancia.

Figura 3.6. Resultados de los cálculos *ab initio* para los parámetros hiperfinos IS , B_{HF} y QS para los sitios Fe de la estructura de $Zn_8Fe_{16}O_{31}$. Los átomos de Fe1, Fe2 y Fe3 son los Fe primeros vecinos a la vacancia de oxígeno. Los sistemas de mínima energía corresponden a las configuraciones AF2 y FERRI3 (solución degenerada).

Debido a la presencia de la vacancia de oxígeno, y a la distorsión estructural y electrónica inducida por ésta, los cálculos predicen también un incremento del QS en los átomos de Fe vecinos más cercanos del sitio de la vacancia. El QS aumenta hasta valores tan altos como 2.36 mm/s para los átomos de Fe1, Fe2 y Fe3, ver figura 3.6. Mientras que el QS para los átomos de Fe que están lejos de la vacancia de oxígeno (más allá de sus primeros vecinos) es similar al obtenido para el sistema ZFO prístino, siendo su valor del orden de 0.25 mm/s, ver tabla 3.3.

Para el caso del B_{HF} , tanto para la configuración AF2 como para la FERRI3, este se reduce en magnitud para los átomos de Fe1, Fe2 y Fe3, mientras que para los otros átomos

de Fe el B_{HF} es muy similar a los obtenidos para la estructura prístina para la configuración de mínima energía.

En resumen, el efecto que tiene una vacancia de oxígeno sobre las propiedades hiperfinas en los sitios Fe es aumentar el valor medio de los parámetros IS y QS , y el de reducir el valor de B_{HF} . Estas conclusiones se obtuvieron para el caso de una vacancia en la celda unidad. Para el caso de más de una vacancia de oxígeno, el promedio de los parámetros IS , B_{HF} y QS dependerá de la concentración y distribución de las vacancias en la celda, sin embargo los cálculos realizados considerando más de una vacancia de oxígeno muestran que las conclusiones generales presentadas siguen siendo válidas. Se verá en un próximo capítulo como se comparan estas predicciones obtenidas mediante cálculos *ab initio* con los resultados experimentales obtenidos por medio de EM.

ZFO	Configuración magnética	Sitio Fe		μ (μ_B)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{HF} (T)
Prístina	FM	B		4.2	0.39	0.28	48.5
	AF2	B		4.2	0.38	0.24	51.1
$Zn_8Fe_{16}O_{31}$	AF2	B_1 (primeros vecinos a la vacancia)	Fe1	+4.0	0.47	0.57	48.1
			Fe2	+4.0	0.46	0.54	48.8
			Fe3	-3.6	0.87	2.36	39.6
		B_2 (promedio lejanos a la vacancia)		+4.2	0.38	0.25	51.5
		B (promedio total)		4.1	0.44	0.43	50.4

Tabla 3.3. Resultados para los parámetros hiperfinos obtenidos mediante cálculos *ab initio* para $Zn_8Fe_{16}O_{31}$.

3.5. Referencias.

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

[Bader, 2001] Bader R. F. W. 2001: <http://www.chemistry.mcmaster.ca/bader/aim/>.

[Coey, 2010] J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. D. Gunning, M. Venkatesan and K. Paul. New Journal of Physics 12 (2010), 053025.

[Cruz, 2009] M. M. Cruz, R. C. da Silva, N. Franco and M. Godinho. J. Phys. Condens. Matter 21 (2009), 206002.

[Dietl, 2000] Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J. and Ferrand D. Science 287, 1019 (2000).

- [Drera, 2010] G. Drera, M. C. Mozzati, P. Galinetto, Y. Diaz-Fernandez, L. Malavasi, F. Bondino, M. Malvestuto and L. Sangaletti. Appl. Phys. Lett. 97 (2010), 012506.
- [Duhalde, 2005] S. Duhalde, M. F. Vignolo, C. Chilotte C. E. Rodríguez Torres, L. A. Errico, A. F. Cabrera, M. Rentería, H. Sánchez and M. Weissmann. PhysicalReview B 72, 161313 (R), 2005.
- [Errico, 2005] L. A. Errico, M. Rentería, M. Weissmann. Phys. Rev. B 72, 184425 (2005).
- [Esquinazi, 2003] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.-H. Han, and T. Butz. Phys. Rev. Lett. 91, 227201 (2003).
- [Fukumura, 2005] T. Fukumura, H. Toyosaki and Y. Yamada. Semicond. Sci. Technol. 20 (2005), S103–S111.
- [Levy, 2000] D. Levy, A. Pavese and M. Hanfland. Phys. Chem. Minerals 27, 638, 2000.
- [Mudarra, 2012] A. Mudarra Navarro, L. A. Errico, C. Rodriguez Torres, A. F. Cabrera, V. Bilovol, M. Rentería and M. Weissmann. “*Ferromagnetism in transition metal doped rutile TiO₂*”. Chapter of the book “*Rutile: Properties, Synthesis and Applications*”. Editor: Jim Low. Nova Science 2012. ISBN: 978-1-61942-233-9, p. 159-194.
- [Mudarra, 2014] A. M. Mudarra Navarro, C. E. Rodríguez Torres, V. Bilovol, A. F. Cabrera, L. A. Errico, and M. Weissmann, Journal of Applied Physics 115, 223908 (2014).
- [Mudarra, 2015] A. M. Mudarra Navarro, C. E. Rodríguez Torres, A. F. Cabrera, M. Weissmann, K. Nomura and L. A. Errico. Journal of Physical Chemistry C 119, 5596 (2015).
- [Ogale, 2010] S. B. Ogale. Adv. Mater. 22, 3125 (2010).
- [Osorio, 2007] J. Osorio-Guillén, S. Lany, S. V. Barabash, A. Zunger. Phys. Rev B 75 (2007), 184421.
- [Rodríguez, 2008] C. E. Rodríguez Torres, A. F. Cabrera, L. A. Errico, C. Adan, F. G. Requejo, M. Weissmann and S. J. Stewart. Journal of Physics: Condensed Matter 20 (13), 135210 (2008).
- [Rodríguez, 2007] C. E. Rodríguez Torres, L. Errico, F. Golmar, A. M. Mudarra Navarro, A. F. Cabrera and S. Duhalde. J. of Magnetism and Magnetic Materials 316 (2), e219-e222 (2007).
- [Rodríguez, 2011] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi and S. Heluani. Phys. Rev. 84, 064404 (2011).

- [Rodríguez, 2014] C. E. Rodríguez Torres, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zelis, F. Golmar, S. P. Heluani, Sanjeev K. Nayak, Waheed A. Adeagbo, WolframHergert, Martin Hoffmann, Arthur Ernst, P. Esquinazi, and S. J. Stewart. *Phys. Rev. B* 89, 104411 (2014).
- [Stoneham, 2010] M. Stoneham. *J. Phys. Condens. Matter* 22, 074211 (2010).
- [Sundaresan, 2006] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao. *Phys. Rev. B* 74, 161306(R) (2006).
- [Volnianska, 2010] O. Volnianska and P. Boguslawski. *J. Phys. Condens. Matter* 22, 073202 (2010).
- [Wang, 2012] H. Wang, J. Wei, R. Xiong and J. Shi. *J. Magn. and Magn. Mat.* 324 (2012), 2057.
- [Yao, 2013] J. Yao, X. Li, Y. Li, and S. Le. *Integr. Ferroelectr.* 2013, vol. 145 (1), p. 17–23.
- [Yao, 2016] Jinhuan Yao, Yanwie Li, Xuanha Li, and Xiaodong Zhu. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2016, 47, 3753-3760.
- [Yazyev, 2010] O. V. Yazyev. *Rep. Prog. Phys.* 73, 056501 (2010).
- [Ye, 2009] X. J. Ye, W. Zhong, M. H. Xu, X. S. Qi, C. T. Au and Y. W. Du. *Phys. Lett. A* 373 (2009), 3684.
- [Yoon, 2006] S. D. Yoon, Y. Chen, A. Yang, T. L. Goodrich, X. Zuo, D. A. Arena, K. Ziemer, C. Vittoria and V. G. Harris. *J. Phys.: Cond. Matt.* 18 (2006), L355.

Capítulo 4. La Ferrita de Zinc Invertida

En el capítulo anterior se vio que las vacancias de oxígeno pueden tener un rol muy importante en el comportamiento magnético de ZFO, favoreciendo la aparición de fases ferrimagnéticas. En este capítulo se estudiará el efecto que tiene la inversión catiónica sobre las diferentes propiedades estructurales electrónicas y magnéticas de ZFO.

Si bien la estructura de equilibrio de ZFO es la normal [Smit, 1959; Greenwood, 1969; Sickafus, 1999], dependiendo del método y condiciones de crecimiento de la muestra, se puede producir inversión catiónica en ZFO [Nakashima, 2012]. Dependiendo del grado de inversión ϕ , las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema de ZFO pueden cambiar significativamente, ya que las mismas dependen de la distribución de cationes en la red. En efecto, en ZFO con estructura normal sólo se dan interacciones del tipo *B-O-B*, ya que los átomos de Zn no presentan polarización de espín. Esta interacción entre Fe en la subred de sitios *B* es muy débil. Al generarse algún grado de inversión en el sistema, aparecen interacciones dominantes del tipo *A-O-B*, cambiando la interacción entre átomos de Fe, y en consecuencia las propiedades del sistema también cambian.

Experimentalmente se ha observado, en películas delgadas o nanopartículas de ZFO, que los cambios en el arreglo atómico dan lugar a la aparición de una respuesta ferrimagnética [Jesus, 2014; Pandey, 2015]. Este comportamiento ferrimagnético fue atribuido a la inversión catiónica [Ramallo, 2007]. Stewart et al. [Stewart, 2007] demostraron mediante espectroscopía XANES que nanopartículas de ZFO presentan inversión catiónica. Aquí, a partir de un análisis mediante dicroísmo circular magnético (XMCD) y espectroscopía Mössbauer, se concluyó que la inversión catiónica (y no necesariamente los efectos de tamaño) es el factor principal 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 películas de ZFO depositadas por “sputtering”. De la comparación de sus resultados experimentales (espectroscopía XANES) con cálculos de primeros principios, corroboraron la presencia de inversión en sus muestras. Además, mediante sucesivos tratamientos térmicos observaron que las propiedades magnéticas de ZFO dependen fuertemente del grado de inversión.

Resulta entonces de interés estudiar el efecto de la inversión catiónica sobre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de ZFO, y comparar los resultados obtenidos con aquellos discutidos para el caso de la estructura con vacancias de oxígeno, a fin de determinar la influencia que tiene cada defecto en la respuesta magnética de ZFO. Se estudiará también el efecto de la inversión sobre los parámetros hiperfinos en los sitios Fe, a fin de hacer una comparación con los resultados obtenidos en experimentos de EM, y así poder relacionar las interacciones observadas con la estructura de defectos del sistema ZFO. Nuevamente, el principal interés será el caso de ZFO con un bajo grado de inversión, aunque también se discutirá el caso de inversión total para estudiar como dependen los resultados obtenidos del grado de inversión.

4.1. Parámetros Estructurales.

Siguiendo la misma estrategia de análisis empleada tanto para ZFO prístina como reducida ($\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$), se estudió el caso de ZFO con inversión $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_\phi)[\text{Zn}_\phi\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32}$, en donde se consideraron dos casos extremos, el primero $\phi=1$ (inversión parcial) y el segundo $\phi=8$ (ferrita invertida). $\phi=0$ corresponde a la espinela no invertida (o normal). En la fórmula química anterior los paréntesis se refieren a los sitios *A* y los corchetes a los sitios *B*. En el primer caso, un átomo de Fe se intercambia con un átomo de Zn, quedando entonces un sistema formado por siete Zn y un Fe en los sitios *A*, y quince Fe y un Zn en los sitios *B*. En el segundo caso el sistema resultante al realizar los ocho intercambios de Zn por Fe consiste de ocho Fe en los ocho sitios *A*, y de ocho Fe y ocho Zn en sitios *B*. Para el estudio de estos sistemas nuevamente se considerarán las configuraciones ferromagnética y las cinco antiferromagnéticas descritas en el capítulo 2. Los cálculos se realizaron en el marco de la aproximación GGA+*U* (*U*=5 eV).

Se comenzará la discusión por ZFO parcialmente invertida ($\phi=1$), caso para el cual existen dos cuestiones a resolver antes de comenzar a estudiar las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas del sistema. La primera cuestión es la de qué átomo de Fe y que átomo de Zn participan en el proceso de inversión. Para responder esta pregunta se realizaron cálculos intercambiando un átomo de Zn con uno de los Fe localizados a la menor distancia posible (Fe en sitio *B* primer vecino a un Zn en sitio *A*), siendo esta distancia Fe-Zn de 3.5 Å. En un segundo escenario, se intercambiaron átomos

de Fe y Zn que están lejos el uno del otro (5.5 Å y 7.0 Å). A partir de la energía total de cada sistema, se determinó que la menor energía corresponde al caso en el que un átomo de Fe se intercambia con uno de sus vecinos Zn más cercanos. Por lo tanto, se utilizará este resultado en los siguientes estudios.

La segunda cuestión a resolver es la de cuál es el espín del Fe en el sitio *A*. Para resolver este punto, se realizaron dos cálculos:

- i) Un Fe en sitio B (ubicación original) se intercambia con un Zn situado en 3.5 Å iniciando el cálculo auto-consistente con el Fe manteniendo su orientación de espín original.
- ii) El proceso es el mismo, pero el cálculo auto-consistente se inicia asumiendo que el espín del Fe en sitio *A* invierte su orientación de espín con respecto al que tenía en el sitio *B*.

En estas condiciones, en el caso i) se asume una situación inicial con un orden antiferromagnético, mientras que en el ii) un orden ferrimagnético.

Para el caso i), se obtuvo que el momento magnético del átomo de Fe en el sitio *A* es de $+4.2 \mu_B$, el cual es el mismo valor que el obtenido para los Fe en los sitios *B* en la estructura normal. Los átomos de Fe que permanecen en el sitio *B* presentan momentos magnéticos de $+4.2 \mu_B$ (siete átomos de Fe) y $-4.2 \mu_B$ (ocho átomos de Fe). Mientras que los átomos de O, los átomos de Zn en el sitio *A*, y el átomo de Zn en el sitio *B* no presentan polarización de espín. En consecuencia, el momento magnético total de la celda es nulo y el sistema sigue siendo antiferromagnético. En el caso ii), el valor predicho para el momento magnético del átomo de Fe en el sitio *A* es de $-4.2 \mu_B$. Aquí, los momentos magnéticos de los átomos de Fe que permanecen en el sitio *B*, los átomos de O, y los átomos de Zn, no se ven afectados por el cambio en la orientación relativa del espín del átomo de Fe en el sitio *A*. En consecuencia, el sistema resultante es ferrimagnético (con un momento magnético neto de $-8.5 \mu_B$ por celda unidad). Comparando las energías de los casos i) y ii), se encontró que el caso más estable corresponde al sistema antiferromagnético (caso i). En conclusión, de estos estudios se obtiene que para el caso de inversión parcial ($\phi=1$), el intercambio de Fe por Zn se realiza entre cationes primeros vecinos, y el Fe en el sitio *A* conserva el mismo momento magnético (en signo y magnitud) que el que tenía en el sitio *B*, de forma tal que el momento total de la celda es nulo. Este

resultado se usará en el estudio del sistema invertido. Esta situación de inversión se esquematiza en la figura 4.1.

Figura 4.1. Parte de la celda de ZFO donde se muestra el proceso de inversión: **a)** Átomos de Fe (esferas doradas) y de Zn (esfera gris) en la estructura normal de ZFO (dos Fe en sitios *B*, y un Zn en sitio *A*). **b)** ZFO invertida (un Fe y un Zn en sitios *B*, y un Fe en sitio *A*). Las flechas indican la orientación relativa de los espines de los átomos de Fe (positivos en este caso), y las esferas rojas representan a los O.

En el caso del sistema invertido ($\phi=8$), los ocho sitios *A* de la estructura están ocupados por átomos de Fe, y ocho átomos de Fe y ocho de Zn ocupan los dieciséis sitios *B*. La pregunta que aparece aquí, es cuál es la distribución de los átomos de Fe y de Zn en estos dieciséis sitios *B*. Para responder esta pregunta se deberían estudiar todas las posibles distribuciones inequivalentes de Fe y de Zn en los sitios *B*, teniendo en cuenta además la orientación del espín. Debido a que este estudio implica un volumen de cálculos muy grande (que escapa a las posibilidades de aplicación en el marco teórico de esta Tesis), se estudiaron solo algunas configuraciones (antiferromagnéticas) para conocer como depende la energía del sistema con la distribución de cationes en los sitios, y luego determinar la estructura de mínima energía. Del estudio de diferentes distribuciones de cationes Zn y Fe en los sitios *B* se concluyó que el sistema de menor energía corresponde al caso en que todos los Fe con el mismo canal de espín ocupan los sitios *A* de ZFO (los ocho Fe con espín denotados por “+” en la tabla 2.1) conservando su espín, mientras que los ocho átomos de Fe con espín “-” en la tabla 2.1 permanecen en sus sitios, y los átomos de Zn ocupan los sitios *B* restantes (aquellos que estaban ocupados por los Fe con espín “+” en la Tabla 2.1). Para esta estructura, los momentos magnéticos predichos para el Fe en los sitios

A y B son de $+4.2 \mu_B$ y $-4.2 \mu_B$ respectivamente, y nuevamente el momento magnético total por celda unidad es nulo.

Del estudio de la energía del sistema $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_\phi)[\text{Zn}_\phi\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32}$ en función del parámetro a , se obtuvieron los parámetros de red de equilibrio para los casos $\phi=1$ y $\phi=8$. Los cálculos predicen que el parámetro de red de equilibrio para las estructuras parcialmente invertida e invertida (para las configuraciones de espín de mínima energía) son de $8.45 \text{ \AA}$ y $8.44 \text{ \AA}$ respectivamente (recordar que $a=8.46 \text{ \AA}$ para la estructura normal), ver figura 4.2. Este pequeño cambio en a se debe a la distorsión estructural generada por la inversión catiónica. Estos resultados son prácticamente independientes de la configuración de espín considerada.

Figura 4.2. Energía del sistema $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_\phi)[\text{Zn}_\phi\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32}$ para el caso $\phi=1$ (ZFO parcialmente invertida) en función del parámetro de red a . Los resultados corresponden a cálculos realizados con la aproximación GGA+ U ($U=5 \text{ eV}$).

Además del pequeño cambio de volumen que produce la inversión, esta también genera una fuerte distorsión estructural en la red huésped. Como se puede ver en la tabla 4.1, la distancia de enlace del Fe a sus cuatro oxígenos primeros vecinos (O_{NN}) en el sitio A , es menor que la distancia de enlace del Zn a sus O_{NN} en el sitio A . Para el caso del Zn en sitio B , la distancia de enlace Zn- O_{NN} es mayor a la distancia Fe- O_{NN} para el Fe en el mismo sitio. La magnitud de esta distorsión estructural decrece fuertemente para vecinos

más allá de la primera esfera de coordinación de los Fe en sitio *A* y Zn en sitio *B*. Además, se puede agregar que la distorsión estructural es prácticamente independiente de la configuración magnética considerada.

Normal		Parcialmente invertida		Invertida	
Zn en sitio <i>A</i>	Fe en sitio <i>B</i>	Fe en sitio <i>A</i>	Zn en sitio <i>B</i>	Fe en sitio <i>A</i>	Zn en sitio <i>B</i>
2.00 [4]	2.04 [6]	1.92 [2] 1.94 [2]	2.09 [2] 2.11 [2] 2.13 2.18	1.92 [2] 1.93 [2]	2.11 [2] 2.13 [2] 2.15 2.18

Tabla 4.1. Distancias de enlace de equilibrio (en Å) entre Zn o Fe y sus oxígenos primeros vecinos para las estructuras normal, invertida y parcialmente invertida de ZFO. Entre corchetes se indica la multiplicidad.

En la figura 4.3 se comparan las energías de ZFO normal, parcialmente invertida, e invertida. Como se puede ver en esta figura, la estructura normal es la que presenta la menor energía, lo cual está en perfecto acuerdo con lo reportado en la literatura, en donde se afirma que ZFO es una espinela normal. Comparando las energías de las estructuras normal y parcialmente invertida, se obtiene que la energía para invertir un átomo de Fe con uno de sus primeros vecinos Zn es de 85 meV/f.u. Además, debe destacarse que la diferencia de energías entre ZFO invertida y ZFO normal es mucho mayor que la diferencia de energías que hay entre los sistemas $(\text{Fe}_8)[\text{Zn}_8\text{Fe}_8]\text{O}_{32}$ con diferentes distribuciones de Fe y Zn en los dieciséis sitios *B* de la estructura.

4.2. Ordenamiento Magnético.

A continuación, como se hizo para la estructura normal y para el caso de ZFO con una vacancia de oxígeno, se estudiarán las configuraciones ferromagnética y las cinco antiferromagnéticas descritas en el capítulo 2. En la tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos para las energías de cada una de dichas configuraciones de espín para el caso de la estructura de ZFO parcialmente invertida. Comparando las configuraciones antiferromagnéticas se concluye que las de mínima energía son las configuraciones AF2 y AF5 (ver tabla 4.2 y figura 4.2), pero ahora las diferencias de energía entre las configuraciones AF3, AF4, AF5 y AF2 difieren en menos de 3 meV, la cual es una

diferencia de energía que se encuentra en el orden de precisión del cálculo. Un resultado similar se obtuvo para el caso de ZFO invertida. Adelantando la discusión, se verá más adelante, que ninguna de estas configuraciones antiferromagnéticas es la configuración de mínima energía del sistema $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_\phi)[\text{Zn}_\phi\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32}$ con $\phi=1$.

Figura 4.3. Energía en función del parámetro a para ZFO normal, parcialmente invertida, e invertida. Los resultados que se muestran corresponden a las configuraciones AF2.

Configuración magnética	ΔE (meV/f.u.)
FM	0
AF1	-67
AF4	-75
AF3	-77
AF5	-80
AF2	-80

Tabla 4.2. Energías (referidas al caso ferromagnético) de las diferentes configuraciones antiferromagnéticas estudiadas para ZFO parcialmente invertida $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{32}$. Valores más negativos para ΔE indican una configuración más estable.

Para el caso de la inversión parcial, se estudió la energía necesaria para invertir un espín. Para esto se consideraron diferentes posibilidades de invertir el espín de un átomo de Fe en función de la distancia de este átomo al sitio de inversión. De todas las configuraciones estudiadas, se determinó que el caso de mínima energía corresponde al caso en el cual se invierte el espín de un Fe (inicialmente con espín “+”, Fe5 en la figura

4.1) en la configuración AF2, que es un Fe primer vecino del átomo de Fe localizado en el sitio *A* (a una distancia de 3.53 Å en la estructura relajada). Cuando el espín de este átomo de Fe se invierte, el momento magnético del Fe5 cambia de $+4.2 \mu_B$ a $-4.2 \mu_B$, y el sistema resultante (FERRI4) tiene un momento magnético neto del orden de $-10.0 \mu_B$ por celda unidad. Para esta configuración de espín ferrimagnética, $\Delta E = E^{AF2} - E^{FERRI4} = +6 \text{ meV/f.u.}$, ver tabla 4.3. Este valor positivo para ΔE implica que la solución con un momento magnético neto (diferente de cero) es energéticamente más favorable (si se invirtieran dos o más espines ΔE pasa a ser negativa). Es decir, el sistema $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_{\phi})(\text{Zn}_{\phi}\text{Fe}_{16-\phi})\text{O}_{32}$ es ferrimagnético con un parámetro de red en el orden de 8.45 Å. En esta configuración de espín se forma un agrupamiento de tres átomos de Fe con espines orientados en la misma dirección, lo cual demuestra que la inversión en ZFO podría desempeñar un papel fundamental en la respuesta ferrimagnética de este sistema, incluso más importante que el efecto de la vacancia de oxígeno.

Configuración magnética	ΔE (meV/f.u.)
FM	0
AF1	-67
AF4	-75
AF3	-77
AF5	-80
AF2	-80
FERRI4	-86

Tabla 4.3. Energías de las diferentes configuraciones magnéticas estudiadas, en donde se ha incluido la configuración FERRI4, para ZFO parcialmente invertida, $(\text{Zn}_7\text{Fe})(\text{ZnFe}_{15})\text{O}_{32}$. Las energías están referidas al orden ferromagnético. Valores más negativos para ΔE indican la configuración más estable.

Se puede entender, a partir de un modelo muy simple, por qué el átomo Fe5 prefiere invertir su espín. Se tiene que el átomo Fe que va a ocupar el sitio *A* y el Fe5 (en un sitio *B*, ver figura 4.1 (a)) presentan espines paralelos en la configuración AF2. Ambos átomos están enlazados por un átomo de oxígeno, siendo las longitudes de enlace $\text{Fe}^B\text{-O-Fe5}$ de 2.00 y 2.02 Å respectivamente (Fe^B denota un Fe localizado en el sitio *B*). Dicho enlace forma un ángulo de 93° . En esta configuración la interacción (vía súper-intercambio) es muy débil. Luego, al producirse el intercambio de Fe por Zn, los átomos Fe5 y Fe^A (ver figura 4.1 (b)), las longitudes de enlace $\text{Fe}^A\text{-O-Fe5}$ son de 1.98 y 2.01 Å

respectivamente (Fe^A es un Fe en sitio A de la estructura). Pero ahora este enlace forma un ángulo de 130° . Para esta configuración geométrica, la configuración más favorable es aquella en la cual ambos Fe tienen espines antiparalelos [Kamazawa, 2003; Kanamori, 1959]. Lo anterior se explica mediante un modelo simple de superintercambio en donde, para dicha configuración, para ángulos cercanos a los 180° se favorece el acoplamiento antierromagnético, mientras que para ángulos de 90° se tiene un acoplamiento ferromagnético. Por lo tanto el sistema alcanza un estado de menor energía cuando uno de los átomos de Fe (el Fe5) cambia la orientación de su espín con respecto a la que tenía en la configuración AF2.

4.3. Densidad de Estados.

En la figura 4.4 se presenta la densidad de estados (DOS) de ZFO con la estructura normal, parcialmente invertida, e invertida para la configuración AF2 obtenidas en el marco de cálculos GGA+ U con $U=5$ eV. Como se puede ver en esta figura, al igual que sucede con la estructura normal previamente discutida en el capítulo 2, el sistema de ZFO con inversión sigue presentando carácter semiconductor, pero ahora el gap de energía se reduce a 2.1 eV (una reducción del orden de 0.2 eV en comparación con el caso normal). Aquí, es importante resaltar que no hay estudios experimentales sobre el gap de energía en muestras de ZFO con diferentes grados de inversión para corroborar dichos cálculos. En general, todas las características de la DOS obtenidas para ZFO invertida son muy similares a las previamente discutidas para la estructura prístina.

4.4. Parámetros Hiperfinos.

Finalmente, se estudiará como dependen los parámetros hiperfinos de la inversión catiónica. Nuevamente, la discusión se centrará en el caso de menor grado de inversión, el caso de ZFO invertida se dejará solo para dar cuenta del comportamiento con el grado de inversión. Dado que los parámetros hiperfinos prácticamente no dependen de la configuración de espín (sea ésta la configuración ferrimagnética FERRI4, o cualquiera de las cinco configuraciones antiferromagnéticas estudiadas), la discusión se hará en base a los resultados obtenidos para el caso de AF2 con la aproximación GGA+ U .

Figura 4.4. DOS de $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_\phi)[\text{Zn}_\phi\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32}$ para los casos de la estructura normal ($\phi=0$), parcialmente invertida ($\phi=1$), e invertida ($\phi=8$) obtenida a partir de cálculos con GGA+ U ($U=5$ eV) para la configuración de espín AF2. Las energías están referidas al nivel de Fermi (E_F).

En el caso de ZFO parcialmente invertida, el IS predicho por los cálculos *ab initio* para los quince átomos de Fe localizados en los sitios B (Fe^B) es el mismo que el obtenido para ZFO normal (0.38 mm/s). Es decir, independientemente de la distancia al sitio de inversión, el IS en Fe localizados en sitios B no se ve afectado por la presencia de la inversión. Por otro lado, el Fe^A presenta un IS menor (0.30 mm/s), ver figura 4.5. Esta diferencia es medible en experimentos de EM. Además, es interesante notar que este resultado (IS en sitios Fe^A 0.08 mm/s menor que en Fe^B) no depende de la configuración de espín, y tampoco del grado de inversión (ver figura 4.6). Es decir, independientemente del grado de inversión, el IS para Fe^A tiene un valor de 0.30 mm/s y para Fe^B un valor de 0.38

mm/s. Esto significa que el promedio de IS sobre todos los Fe de la celda de 56 átomos es de 0.375 mm/s para el caso de ZFO parcialmente invertida ($\phi=1$), y de 0.34 mm/s para el caso de ZFO invertida ($\phi=8$). Como se puede ver en la figura 4.5, los resultados obtenidos de IS para las configuraciones ferromagnética y FERRI4 son prácticamente iguales (con diferencias dentro del error de convergencia de los cálculos) a los obtenidos para la configuración de espín AF2.

Figura 4.5. Predicciones *ab initio* para los parámetros hiperfinos IS , B_{HF} y QS para cada átomo de Fe de la estructura parcialmente invertida de ZFO ($(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_{\phi})[\text{Zn}_{\phi}\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32}$), $\phi=1$). Fe^A indica el átomo de Fe en el sitio A de la estructura. Los cálculos corresponden a las configuraciones de espín ferromagnética (FM), AF2 y FERRI4 (la de menor energía). A fin de comparar, también se muestran los resultados de ZFO normal para las configuraciones FM (línea de puntos) y AF2 (línea cortada).

Figura 4.6. Predicciones *ab initio* para los parámetros hiperfinos IS , B_{HF} y QS para cada átomo de Fe de la estructura invertida de ZFO ($(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_{\phi})[\text{Zn}_{\phi}\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32}$), $\phi=8$). Fe^A y Fe^B indican los átomos de Fe en los sitios A y B respectivamente. Los cálculos corresponden a la configuración de espín AF2. A fin de comparar, también se muestran los resultados de ZFO normal para la configuración de espín AF2 (línea cortada).

Para el caso del QS , en la estructura parcialmente invertida el sitio Fe^A se caracteriza por un $QS=0.23$ mm/s, mientras que para los sitios Fe^B se encontró una distribución de QS (con un promedio de 0.33 mm/s y un ancho de la distribución de 0.09 mm/s). Esta distribución se origina en el desorden introducido por la inversión y la distorsión estructural que induce. El QS promedio sobre todos los sitios Fe de la celda es de 0.32 mm/s (el QS para la estructura normal tenía un valor de 0.24 mm/s). Como se puede ver en la figura 4.5, los resultados son independientes de la configuración de espín considerada. En el caso de la estructura invertida, el QS para los Fe^A tiene un valor de 0.16

mm/s, mientras que para los Fe^B , $QS=0.13\text{mm/s}$. En este caso de inversión total, no hay distribución en los valores de QS ya que la distribución de Fe y Zn en los sitios B de mínima energía corresponde a una estructura muy simétrica, en la cual los ocho sitios A son equivalentes entre sí, y lo mismo ocurre con los ocho sitios B ocupados por átomos de Fe. Para el caso de otras distribuciones de átomos de Fe y Zn en los dieciséis sitios B se obtuvieron valores promedios (y distribuciones) para el QS similares a los obtenidos para la inversión parcial.

Finalmente, se discutirá el efecto de la inversión sobre el campo hiperfino, B_{HF} . Para el caso de ZFO parcialmente invertida, el B_{HF} en la posición de Fe localizados en sitios B de la estructura es muy similar al obtenido para ZFO prístina, mientras que el B_{HF} de los Fe en sitios A es 2 T menor que el obtenido para los Fe en sitios B , ver figura 4.5. Además, como se encontró anteriormente para ZFO prístina (normal y sin defectos), para la estructura parcialmente invertida los campos hiperfinos en los sitios Fe (localizados tanto en los sitios A y B) para la configuración ferromagnética son 4 T menores que los correspondientes a las configuraciones antiferromagnéticas (ver figura 4.5). Para el caso de la estructura invertida (con mayor simetría que la invertida parcialmente), aunque el campo hiperfino para los Fe en sitios B es mayor que el obtenido para la estructura normal (de 53.8 T, mientras que para ZFO normal $B_{HF}=51.3$ T), se encuentra nuevamente que el B_{HF} en Fe localizados en sitios A tiene un valor unos 3 T menor (50.5 T) que para el caso de Fe en los sitios B , ver figura 4.6.

De todo este conjunto de predicciones obtenidas para los parámetros hiperfinos, se concluye que el efecto promedio que tiene la inversión (Fe en sitios A y B) en ZFO es el de reducir el valor de IS y el de B_{HF} , e incrementar el valor de QS con respecto al del sistema normal (Fe únicamente en sitios B). Estos resultados demuestran que las muestras usadas en el experimento de EM de Schliesel et al. a 4.2 K [Schiessl, 1996] presentan un muy bajo grado de inversión y de vacancias de oxígeno. En el capítulo 5 se verá que estas predicciones están en perfecto acuerdo con el comportamiento observado en muestras de ZFO sometidas a diferentes tratamientos térmicos a fin de inducir diferentes tipos de defectos estructurales [Melo, 2016].

En este punto, se pueden comparar las predicciones *ab initio* con resultados experimentales. Se han reportado en la literatura resultados obtenidos mediante EM para el

IS , el QS y el B_{HF} en sitios Fe de ZFO en muestras de nanopartículas con diferentes grados de inversión a diferentes temperaturas de medida. En particular, se han reportado resultados de medidas realizadas a baja temperatura (4 K) en las cuales, mediante la aplicación de un campo magnético externo, se pueden resolver las contribuciones correspondientes a sondas ^{57}Fe en sitios A y B de la estructura espinela de ZFO. Estos resultados se reportan en la Tabla 4.4. Como se puede ver, los resultados aquí obtenidos para el IS y el B_{HF} están en excelente acuerdo con los resultados obtenidos por Isfahani et al. [Isfahani, 2012] y Lima et. al. [Lima, 2010].

Muestra	T (K)	Sitio	B_{HF} (T)	IS (mm/s)	referencia
Nanopartículas 7 nm	4.4	A	49.7 ₆	0.25 ₃	[Lima, 2019]
		B	52.3 ₈	0.36 ₄	
Ferritas MnZn Nanopartículas	4.2	A	48.91 ₂	0.262 ₁	[Isfahani, 2012]
		B	49.37 ₇	0.369 ₅	
$Ab\ Initio$, ($\phi=1$).		A	49.4	0.30	Esta Tesis
		B	51.9	0.38	

Tabla 4.4. Resultados experimentales obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer (usando ^{57}Fe como sonda) en muestras de $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_{\phi})[\text{Zn}_{\phi}\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32}$ a 4.2 K y predicciones obtenidas mediante cálculos *ab initio*.

En cuanto a las medidas realizadas a 300 K, es difícil resolver las componentes correspondientes a Fe en diferentes sitios. Lo que se obtiene en estas medidas de EM es un doblete con un IS y un QS promedio [Niyafar, 2014]. En la tabla 4.5. se presentan los valores obtenidos para los parámetros de red, el QS y el IS para el caso de muestras preparadas por diferentes métodos y con diferentes grados de inversión. Tal como predicen los cálculos, el QS experimental promedio aumenta con el grado de inversión, el IS es menor que el obtenido en el caso de muestras normales (sin inversión) y se puede inferir que el parámetro de red disminuye en muestras con inversión parcial en perfecto acuerdo con las predicciones de los cálculos *ab initio* presentados en esta Tesis.

Grado de inversión Método de preparación	T (K)	a (Å)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	referencia
0.3 ZC	300	8.452	0.38	0.32	[Niyafar, 2014]
1.2 ZS	300	8.445	0.41	0.32	
1.3 ZM	300	8.441	0.44	0.32	
1.0 (<i>ab initio</i>)		8.45	0.19 (sitio A) 0.33 (sitio B)	0.30 (sitio A) 0.38 (sitio B)	Esta Tesis

Tabla 4.5. Resultados experimentales obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer (usando ^{57}Fe como sonda) en muestras de $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_{\phi})[\text{Zn}_{\phi}\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32}$ a 300 K y predicciones obtenidas mediante cálculos *ab initio*. En este último caso, el valor del QS es el valor promedio de los QS en los 15 Fe en sitios B. ZC: método de preparación convencional (mezcla mecánica, molido, sinterizado). ZS: sol-gel. ZM: método mecano-químico.

4.5. Referencias.

- [Greenwood, 1969] N. N. Greenwood. “Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría”. Editorial: editorial Alhambra S. A., Madrid (1969).
- [Isafahani, 2012] J. Nasr Isfahani and V. Sepelak, Iranian Journal of Physics Research, Vol. 12, No. 3 (2012).
- [Jesus, 2014] C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2014, 350, 47-49.
- [Kamazawa, 2003] Kamazawa, K.; Tsunoda, Y.; Kadowaki, H. and Kohn, K. Phys. Rev. B 2003, 68, 024412.
- [Kanamori, 1959] Junjiro Kanamori. J. Phys. Chem. Solids 10, 87 (1959).
- [Lima, 2010] E. Lima, Jr., E. De Biasi, M. Vasquez Mansilla, M. E. Saleta, F. Effenberg, L. M. Rossi, R. Cohen, H. R. Rechenberg, y R. D. Zysler. J. Appl. Phys. 108, 103919 (2010).
- [Melo, 2016] J. Melo Quintero, K. L. Salcedo Rodríguez, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, S. J. Stewart, C. E. Rodríguez Torres and L. A. Errico. Hyperfine Interact, 237:63 (2016), 1-7.
- [Nakashima, 2007] Seisuke Nakashima, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka, Kazuyuki Hirao, Tomoyuki Yamamoto, and Isao Tanaka. Physical Review B, 75:174443, 2007.
- [Nakashima, 2012] S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, T. Yamamoto and I. Tanaka. Phys. Rev. B 75, 174443 (2012).

- [Niyafar, 2014] M. Niyafar, *Journal of Magnetism* 19(2), 101-105 (2014).
- [Pandey, 2015] Pandey, B.; Litterst, F. J. and Baggio-Saitovitch, E. M. J. *Magn. Mater.* 2015, 385, 412–417.
- [Ramallo, 2007] J. M. RamalloLópez, S. G. Marchetti, J. F. Bengoa, R. J. Prado, F. G. Requejo, S. J. Stewart and S. J. A. Figueroa. *Phys. Rev. B*, 75:073408, 2007.
- [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, R. *Phys. Rev. B* 1996, 53, 9143-9151.
- [Sickafus, 1999] Kurt E. Sickafus, John M. Wills and Norman W. Grimes. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [12], 3279–3292 (1999).
- [Smit, 1959] Smit, J. and Wijn, H. P. J. “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. *Physica B: Condensed Matter* 389 (1), 155-158, 2007.

Capítulo 5. La Ferrita de Zinc con Vacancias de Oxígeno e Inversión, $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_{\phi})[\text{Zn}_{\phi}\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32-\delta}$.

En los dos capítulos anteriores se estudió el rol que juegan las vacancias de oxígeno y la inversión catiónica en las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de ZFO. Este estudio ha permitido entender como estos defectos estructurales (principalmente la inversión catiónica) favorecen la aparición de fases ferrimagnéticas y, al identificar los cambios en las interacciones hiperfinas generados por cada uno de los defectos, poder correlacionar la estructura local alrededor del Fe con los resultados experimentales de EM, abriendo la posibilidad de emplear esta espectroscopía para identificar defectos en ZFO.

Sin embargo, el estudio se realizó considerando a los defectos de forma independiente. En este capítulo se estudiará el caso de ZFO reducida (con vacancias de oxígeno) y con inversión catiónica. Se discutirá cómo interactúan ambos tipos de defectos, y como estos cambian las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas e hiperfinas de dicho sistema.

5.1. Parámetros Estructurales.

Para el estudio del sistema $(\text{Zn}_{8-\phi}\text{Fe}_{\phi})[\text{Zn}_{\phi}\text{Fe}_{16-\phi}]\text{O}_{32-\delta}$ nuevamente se realizaron cálculos *ab initio* en el marco de la aproximación GGA+*U* (con $U=5$ eV) y considerando las configuraciones ferromagnética y las cinco antiferromagnéticas vistas en los capítulos previos. Pero en este caso, se realizarán algunas reducciones al problema. En primer lugar, se considerará el caso de una única vacancia de oxígeno y el sistema parcialmente invertido ($\phi=1$), es decir, el sistema $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$. Además, se asumirá que la inversión catiónica se produce entre un átomo de Fe y un átomo de Zn primeros vecinos entre sí (distancia de separación Fe-Zn de 3.50 Å), y que el Fe en el sitio *A* conserva la orientación de espín que tenía originalmente en el sitio *B* (sistema antiferromagnético).

Antes de comenzar la discusión, se debe resolver una cuestión importante: cuál es la localización de la vacancia en la estructura de ZFO parcialmente invertida. Para esto, se estudiaron diferentes posiciones de la vacancia en la red huésped. En este sistema, el Zn en el sitio *B* tiene seis vecinos O_{NN} , que están situados a distancias entre 2.12 y 2.16 Å en la

estructura relajada (fuerzas sobre los átomos menores a $0.1 \text{ eV/\AA}$). Mientras que el Fe en sitio *A* tiene cuatro O_{NN} a distancias del orden de $1.98 \text{ \AA}$ y dos segundos vecinos oxígenos a $3.50 \text{ \AA}$. Ambos átomos comparten un oxígeno como primer vecino, y uno de los O_{NN} del Zn en sitio *B* es segundo vecino del Fe en el sitio *A*, ver figura 5.1.

Figura 5.1. Parte de la celda de ZFO parcialmente invertida (un Fe y un Zn en sitios *B*, y un Fe en sitio *A*). Las flechas indican el espín de los Fe (positivo en el presente caso). Las esferas doradas, plateadas y rojas representan a los átomos de Fe, Zn y O respectivamente. O^i denota al átomo de oxígeno primer vecino al Fe en sitio *A* y al Zn en sitio *B*.

En base a esto se consideraron diferentes posiciones para la vacancia de oxígeno:

- i) La vacancia de oxígeno como primera vecina al Zn en sitio *B*, pero no primera vecina al Fe en sitio *A* (cinco posibles sitios).
- ii) La vacancia de oxígeno como primera vecina al Fe en sitio *A*, pero no primera vecina al Zn en sitio *B* (tres posibles sitios).
- iii) La vacancia de oxígeno como primera vecina al Zn en sitio *B* y al Fe en sitio *A* (posición O^i).
- iv) La vacancia de oxígeno estando más allá de la primera esfera de coordinación del Zn en sitio *B* y del Fe en sitio *A*.

Del estudio de todas estas configuraciones de inversión catiónica y vacancia de oxígeno juntas, se obtuvo que el sitio más estable para la vacancia de oxígeno es aquel que corresponde a un oxígeno que es primer vecino al Zn en sitio *B* y no primer vecino al Fe en sitio *A* (la distancia de la vacancia de oxígeno al Fe en sitio *A* es de $3.45 \text{ \AA}$ en la estructura

relajada), lo cual se muestra en la figura 5.2. Este resultado se puede entender a partir de un simple modelo iónico. Se tiene que el Zn posee un estado de oxidación +2 (en la estructura prístina). Luego, al intercambiarse con un Fe^{+3} en un sitio con coordinación 6, para compensar la carga necesita una vacancia en su entorno próximo. Mientras que por el contrario, el Fe presenta estados de oxidación +2 y +3, por lo cual al reemplazar un Zn^{+2} no requiere compensar la carga.

Figura 5.2. Parte de la celda de ZFO parcialmente invertida (un Fe y un Zn en sitios *B*, y un Fe en sitio *A*) con una vacancia de oxígeno. Las esferas doradas, plateadas y rojas representan a los átomos de Fe, Zn y O respectivamente. El sitio más estable para la vacancia de oxígeno, correspondiente a la primera esfera de coordinación del Zn en sitio *B* y a la segunda del Fe en sitio *A*, se representa con una esfera blanca.

Del estudio de la energía de cada configuración de espín en función del parámetro a (ver figura 5.3) se obtiene que la configuración antiferromagnética de mínima energía es la AF2, para la cual el parámetro de red de equilibrio tiene un valor de 8.48 Å. Por simplicidad, se omiten en esta figura las curvas correspondientes a las configuraciones AF4 y AF5. Este resultado, prácticamente independiente de la configuración magnética estudiada (las diferencias entre los valores de a para las diferentes configuraciones de espín se encuentran dentro del orden del error de precisión del cálculo, ver figura 5.3), muestra que la vacancia de oxígeno y la inversión parcial producen un pequeño aumento en el parámetro de red respecto al caso prístino ($a=8.46$ Å).

Figura 5.3. Energía de $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$ en función del parámetro de red a . Los resultados corresponden a cálculos con la aproximación GGA+ U ($U=5$ eV) para todas las configuraciones de espín estudiadas. El mínimo de energía corresponde a 8.48 Å.

Tal como sucede para los casos de inversión y vacancias de oxígeno en forma independiente, casos que fueron estudiados en capítulos previos, la vacancia de oxígeno y la inversión catiónica producen en conjunto distorsiones estructurales locales. Aquí, los átomos de Fe vecinos a la vacancia se repelen entre sí (con un desplazamiento de hasta 0.15 Å de sus posiciones originales), mientras que los átomos de Fe en los sitios A producen una contracción de las longitudes de enlace Fe- O_{NN} , y los átomos de Zn en los sitios B generan una expansión de las longitudes de enlace Zn- O_{NN} .

Para concluir el estudio de las propiedades estructurales de $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$, en la figura 5.4 se comparan las energías de ZFO normal y reducida ($(\text{Zn}_8[\text{Fe}_{16}]\text{O}_{31})$) y de ZFO reducida con inversión parcial ($(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$). Como se puede ver en esta figura, y de forma similar al caso sin vacancias, la estructura normal de ZFO reducida tiene menor energía que ZFO reducida y con inversión parcial. Sin embargo, en el caso de ZFO reducida, la diferencia de energía entre las estructuras normal y parcialmente invertida es de 32 meV/f.u.. Esta diferencia de energía (o energía requerida para invertir un Fe con un Zn primer vecino) es menor (aproximadamente un tercio) que la energía requerida para realizar el mismo proceso de inversión sin vacancias de oxígeno (85 meV/f.u.). Este es un

resultado importante, ya que muestra que la presencia de vacancias de oxígeno en el sistema de ZFO favorece la inversión catiónica. En otras palabras, en el caso de muestras crecidas en atmósferas reductoras, en las cuales se incrementa el número de vacancias de oxígeno, estas tendrán mayor grado de inversión que las muestras crecidas en atmósferas ricas en oxígeno; y por lo tanto, la respuesta magnética de ambas muestras será distinta (se favorece el ferrimagnetismo en las muestras reducidas).

Figura 5.4. Energía de $(\text{Zn}_8)[\text{Fe}_{16}]\text{O}_{31}$ y $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$ en función del parámetro de red a . Los cálculos corresponden a la configuración de espín AF2 usando la aproximación GGA+ U ($U=5 \text{ eV}$).

En cuanto a la energía de formación de una vacancia de oxígeno, se encontró (aplicando la ecuación 3.1 vista en el capítulo 3) que en presencia de inversión esta energía es de 7.4 eV , el cual es un valor ligeramente menor al encontrado para el caso de la energía de formación de una vacancia en la estructura normal (7.8 eV).

5.2. Ordenamiento Magnético.

Tal como se mostró en la figura 5.3, la configuración antiferromagnética de menor energía corresponde a la AF2. En la tabla 5.1 se muestran las diferencias de energía entre las configuraciones de espín estudiadas. En este caso, también las diferencias de energía

entre las configuraciones antiferromagnéticas formadas por agrupamientos de átomos de Fe con espines orientados en la misma dirección tienen energías muy similares, y en algunos casos esta diferencia está dentro del error de convergencia de los cálculos.

Configuración magnética	ΔE (meV/f.u.)
FM	0
AF3	-32
AF1	-37
AF4	-46
AF5	-49
AF2	-54

Tabla 5.1. Diferencias de energías (ΔE) entre las diferentes configuraciones magnéticas estudiadas para ZFO con una vacancia de oxígeno e inversión parcial ((Zn₇Fe)[ZnFe₁₅]O₃₁). Las energías están referidas al orden ferromagnético. Valores más negativos para ΔE indican la configuración más estable.

Similarmente a lo que ocurría para el caso de ZFO normal y reducida, en el caso de (Zn₇Fe)[ZnFe₁₅]O₃₁ (ZFO reducida y parcialmente invertida), dos de los átomos de Fe primeros vecinos al sitio de vacancia (Fe1 y Fe3) presentan momentos magnéticos menores a los de los otros átomos de Fe de la estructura (de -3.6 y +3.6 μ_B , mientras que los otros Fe presentan momentos de 4.2 μ_B). Además, en algunos de los átomos de oxígeno se observa también una polarización de 0.1 μ_B en este sistema reducido y parcialmente invertido. 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.

Luego de estudiar las configuraciones antiferromagnéticas, se estudió el caso de las configuraciones ferrimagnéticas. Este estudio se hizo invirtiendo los espines de diferentes Fe de la estructura. Se debe recordar aquí, que en el caso de vacancias de oxígeno se obtenía una solución de mínima energía degenerada (igual energía que la configuración de espín AF2) al invertir el espín de Fe1 o Fe2, los cuales son átomos de Fe más cercanos al sitio de la vacancia. En el caso de inversión catiónica se encontró que la solución de mínima energía se obtiene no para el caso AF2, si no cuando se invierte el espín de un Fe primer vecino al Fe en sitio A (Fe5). En base a estos resultados, se realizaron cálculos invirtiendo los espines de cada uno de estos átomos de Fe. En los dos casos se obtuvieron

soluciones ferrimagnéticas (espín neto en la celda unidad de $8.5 \mu_B$) para la estructura con vacancias e inversión juntas, y con energías entre 4 y 5 meV/f.u. menores a la de la configuración de espín AF2. Aquí, la inversión de cualquier otro espín de la estructura conduce a energías mayores que la de la configuración AF2. Un tercer cálculo que se realizó fue el de invertir al mismo tiempo tanto el espín del Fe1 como el del Fe5. Este último cálculo, luego de minimizada la estructura, condujo a una solución ferrimagnética (FERRI5) con un momento magnético neto por celda unidad de $20.0 \mu_B$. Más interesante aún, al invertir estos dos espines se obtuvo que el sistema tiene una energía que es 8 meV/f.u. menor que la de la configuración AF2 ($\Delta E = E^{FERRI5} - E^{FERRO} = 62$ meV/f.u., ver tabla 5.2). En conclusión, la solución de menor energía para $(Zn_7Fe)[ZnFe_{15}]O_{31}$ es una solución ferrimagnética, con un momento magnético neto de $20.0 \mu_B$ por celda unidad. Este resultado muestra que la presencia de vacancias de oxígeno favorece la inversión catiónica, y que ambos defectos en conjunto favorecen soluciones ferrimagnéticas con un alto momento magnético neto. Este resultado explica (y unifica) las conclusiones obtenidas en diferentes trabajos experimentales reportados en la literatura [Rodríguez, 2014; Stewart, 2007; Ramallo, 2007].

Configuración magnética	ΔE (meV/f.u.)
FM	0
AF3	-32
AF1	-37
AF4	-46
AF5	-49
AF2	-54
FERRI5	-62

Tabla 5.2. Diferencias de energías (ΔE) de las diferentes configuraciones magnéticas estudiadas, en donde se ha incluido la configuración FERRI5, para el caso de ZFO parcialmente invertida con una vacancia de oxígeno $(Zn_7Fe)[ZnFe_{15}]O_{31}$. Las energías están referidas al orden ferromagnético ($\Delta E = E^{AF, FERRI} - E^{FM}$). Valores más negativos de ΔE indican la configuración más estable.

5.3. Densidad de Estados.

En la densidad de estados DOS mostrada en la figura 5.5, se pueden ver los cambios producidos por la vacancia de oxígeno en la estructura de bandas de ZFO

parcialmente invertida. Comparando esta con las DOS obtenidas para ZFO reducida y ZFO parcialmente invertida, se puede observar una “suma” de los efectos producidos por los dos defectos estructurales en el caso de ZFO reducida y parcialmente invertida. En otras palabras, la inversión produce una reducción del ancho de la banda prohibida, mientras que la vacancia mueve el nivel de Fermi hacia la banda de conducción y genera niveles de vacancia en el gap. Estos niveles, como es de esperarse, tienen un carácter $3d$ -Fe (Fe1, Fe2 y Fe3) y $2p$ -O, y están espacialmente localizados en esos átomos.

Figura 5.5. La DOS total de ZFO con una vacancia de oxígeno ($\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$), y con una vacancia de oxígeno e inversión parcial ($(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$), obtenida a partir de cálculos con GGA+ U ($U=5$ eV) para la configuración de espín AF2. Las energías están referidas al nivel de Fermi (E_F).

En general, todas las características de la DOS obtenida para $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$ son muy similares a las de la estructura normal con vacancias de oxígeno, con la diferencia de que ahora el gap que separa los niveles de vacancia de la banda de conducción se reduce a 1.1 eV (para la estructura con vacancias se obtuvo un gap de 1.2 eV), lo cual es similar a lo observado en el capítulo de la ferrita de zinc invertida.

5.4. Parámetros Hiperfinos.

Finalmente, se discutirán los parámetros hiperfinos en sitios Fe de $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$. Tal como se mostró y se discutió en el capítulo 3 (ZFO con vacancias de oxígeno), en el caso del sistema invertido y con una vacancia de oxígeno se encontró que, independientemente de la configuración magnética considerada, la población electrónica en las esferas de los átomos Fe1, Fe2 y Fe3 aumentan en $0.07e$ (Fe1 y Fe2) y $0.20e$ (Fe3) con respecto al caso de los Fe lejos de la vacancia (o en ZFO prístina), este aumento es muy similar al que se observa para el caso de una vacancia en ZFO con la estructura normal. Para el Fe en sitio *A*, la población electrónica es de $23.729e$ para el caso de $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{32}$, y de $23.749e$ para el caso de $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$. Es decir, las poblaciones electrónicas son muy similares a las ya encontradas para los casos en los que los defectos se consideraban de forma separada.

El *IS* en los sitios Fe1 y Fe3 de $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$ aumenta hasta valores del orden de 0.87 mm/s , ver figura 5.6 (el Fe2 está ahora en el sitio *A*, por lo que ya no es primer vecino al sitio de vacancia). El cambio en el valor de *IS* está asociado a la ya discutida transición de Fe^{+3} a Fe^{+2} de estos átomos, y está de acuerdo con el incremento en la carga de los Fe primeros vecinos al sitio de vacancia. El *IS* del Fe en el sitio *A* (Fe^A) disminuye a 0.30 mm/s , tal como ocurre en la estructura parcialmente invertida (sin vacancias). Para los otros átomos de Fe el valor de *IS* es muy similar al obtenido para la estructura prístina (0.39 mm/s), ver figura 5.6. Es decir, el comportamiento del *IS* para $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$ es idéntico al predicho para los casos de inversión y vacancia de oxígeno tratados por separado: el *IS* para el Fe en el sitio *A* (Fe^A) disminuye en 0.08 mm/s , mientras que los Fe vecinos al sitio de vacancia presentan un valor de *IS* que se incrementa a 0.87 mm/s . Este comportamiento es muy similar para todas las configuraciones antiferromagnéticas y la configuración FERRI5. Por el contrario, para la configuración ferromagnética se encuentra que el *IS* en el sitio Fe^A presenta un *IS* del orden de 0.90 mm/s . En este caso, se puede decir que predomina más el hecho de que el Fe^A tenga una vacancia a $3.50 \text{ \AA}$, que el hecho de estar localizado en un sitio *A*.

Figura 5.6. Resultados de los cálculos *ab initio* para los parámetros hiperfinos IS , B_{HF} y QS para cada sitio Fe de ZFO con inversión parcial y reducida $(Zn_7Fe)[ZnFe_{15}]O_{31}$. En donde Fe1 y Fe3 son los Fe primeros vecinos a la vacancia de oxígeno, y Fe^A es el Fe en el sitio A . El sistema de mínima energía corresponde a la configuración FERRI5.

En el caso del QS , debido a la distorsión estructural y electrónica producida por la vacancia, éste presenta un valor de 2.45 mm/s en los sitios Fe primeros vecinos a la vacancia (Fe1 y Fe3), mientras que para el Fe^A se encontró un valor de $QS=0.24$ mm/s. Para el caso de los Fe en sitios B lejos de la vacancia se observó una distribución de valores con valor medio de 0.32 mm/s, y una distribución de ancho de 0.07 mm/s. Este valor medio es mayor al QS obtenido en sitios Fe para ZFO prístina (0.24 mm/s), ver figura 5.6, pero muy similar al promedio para el caso de ZFO con la estructura parcialmente invertida. Por lo tanto, el efecto que tienen las vacancias de oxígeno y la inversión es la de incrementar la magnitud de QS , con un valor medio de 0.58 mm/s.

Con respecto al campo hiperfino en los sitios Fe de $(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$, tanto para las configuraciones antiferromagnéticas como para la configuración de espín FERRI5, el B_{HF} disminuye en magnitud para los átomos Fe1 y Fe3 (hasta 37.5 T). El Fe en el sitio *A* (Fe^{A}) también presenta un B_{HF} menor al que se obtiene para la configuraciones antiferromagnéticas de ZFO prístina (48.3 T). Mientras que, los Fe en sitios *B*, y que no tienen una vacancia de oxígeno en su primera esfera de coordinación, se caracterizan por valores de B_{HF} muy similares al obtenido para la estructura prístina de ZFO (51.4 T), ver figura 5.6. En consecuencia, el valor promedio del B_{HF} para la estructura con vacancias e inversión disminuye a 49.6 T. También es importante destacar que, como se vio en los capítulos previos de ZFO con defectos estructurales, para la configuración ferromagnética el B_{HF} de los Fe en sitios *B* es 4 T menor que el correspondiente a las configuraciones de espín antiferromagnéticas (ver figura 5.6).

En resumen, el efecto que tienen las vacancias de oxígeno y la inversión catiónica, al considerarlas en conjunto, en las propiedades hiperfinas de ZFO, independientemente de la configuración antiferromagnética estudiada, es la de incrementar el valor medio del IS (el efecto de la vacancia es el que domina) y del QS , y la de reducir el valor promedio de B_{HF} respecto a la estructura prístina. De todo este conjunto de resultados, se puede concluir que el efecto sobre las propiedades hiperfinas de ZFO originado por ambos defectos estructurales (vacancias de oxígeno e inversión catiónica) al ser tratados juntos, es el de una suma de los efectos individuales ya discutidos en capítulos anteriores.

5.5. Teoría vs. Experimento. Estudio Mediante Espectroscopía Mössbauer de Polvos de ZFO en Función del Tratamiento Térmico de las Muestras.

En la sección anterior se mostró como dependen los parámetros hiperfinos del tipo de defecto estructural considerado. Ahora, resulta oportuno comparar estas predicciones con resultados experimentales. En particular, se presentarán aquí resultados de experimentos realizados mediante espectroscopía Mössbauer en polvos micrométricos de ZFO. Estos experimentos se realizaron en los laboratorios del Departamento de Física de la UNLP en el marco de una colaboración con los Dres. P. Mendoza Zéliz, G. Pasquevich, S. Stewart y K. L. Salcedo Rodríguez [Melo, 2016].

En estos experimentos, los polvos de ZFO fueron obtenidos a partir de una reacción en fase sólida de ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en cantidades estequiométricas. Posteriormente, los mismos fueron tratados durante 4 h en vacío ($\sim 1.5 \times 10^{-4}$ Torr) a diferentes temperaturas (entre 373 y 893 K). A fin de asegurar que todos los tratamientos se realizaran en iguales atmósferas (de forma tal que la única variable sea la temperatura del tratamiento) se empleó un horno tubular que permite establecer un gradiente térmico a lo largo del mismo entre una temperatura mínima ($T_{\min}$) y una máxima ($T_{\max}$). De esta forma se pueden tratar varias muestras a la vez a diferentes temperaturas en la misma atmósfera. Un esquema de este arreglo experimental (horno) para el tratamiento de las muestras se presenta en la figura 5.7. En este experimento se prepararon dos series de muestras, en donde la primera fue tratada en el rango de temperaturas de $T_{\min}=373$ K a $T_{\max}=723$ K (Serie I), mientras que la segunda serie se trató a temperaturas en el rango de $T_{\min}=513$ K a $T_{\max}=893$ K (Serie II). Ambos tratamientos se solapan en un rango de temperaturas a fin de verificar que se obtienen los mismos resultados en ambas series de muestras. Todas las medidas Mössbauer se realizaron a 300 K en el modo de transmisión usando como fuente ^{57}Co embebido en una matriz de Rh.

Figura 5.7. Arreglo del sistema (horno) para el tratamiento experimental utilizado para el tratamiento térmico de los polvos de ZFO. Esquema tomado de la Tesis Doctoral de K. L. Salcedo [Salcedo, 2017].

A fin de realizar una primera caracterización de las muestras, los polvos obtenidos se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX). Estos patrones fueron tomados a temperatura ambiente (300 K). En todos los casos los patrones de DRX presentan las reflexiones correspondientes a ZFO (grupo cristalográfico $Fd\bar{3}m$), con un parámetro de red $a=8.441 \text{ \AA}$, sin observarse cambios en función del tratamiento térmico (recordar que el efecto de las vacancias de oxígeno o la inversión catiónica predicho por FP-LAPW sobre el parámetro de red de equilibrio era muy pequeño, con un cambio en a del orden de $\pm 0.02 \text{ \AA}$). Además, es importante destacar que en ninguna de las muestras se detectaron fases segregadas (dentro del límite de detección de la técnica de DRX).

Un detalle a mencionar es que los polvos de ZFO obtenidos para cada tratamiento térmico presentan diferente coloración (ver figura 5.8), lo cual es un indicativo de la presencia de diferentes tipos o concentración de defectos estructurales en las muestras.

Figura 5.8. Fotografía de los polvos de ZFO tratados a diferentes temperaturas, en donde se observa el cambio de coloración en los mismos. La muestra rojiza es la muestra de partida (sin tratar) y la más oscura la tratada a mayor temperatura [Salcedo, 2017].

Como ejemplo de los resultados obtenidos, en la figura 5.9 se muestran los espectros EM para los casos de las muestras sin tratamiento térmico y la tratada a 893 K. En todos los casos, los espectros Mössbauer consisten en dobletes simétricos, y fueron ajustados asumiendo una única interacción cuadrupolar con distribución lorentziana. Los resultados de estos ajustes a los espectros se muestran en la figura 5.9.

Figura 5.9. Corrimiento isomérico (IS) y desdoblamiento cuadrupolar (QS), obtenidos a partir de los ajustes de los espectros Mössbauer en función de la temperatura de tratamiento de las muestras. Los círculos negros y los cuadrados blancos corresponden a las Series I y II respectivamente. La línea cortada corresponde a los valores reportados para ZFO prístina [Evans, 1971]. La región sombreada muestra el rango de temperaturas de tratamiento para los cuales los resultados concuerdan con los de ZFO prístina. Las flechas indican la muestra sin tratar. Todas las medidas fueron realizadas a 300 K.

Para el análisis de los resultados obtenidos, este será dividido en tres partes:

- i) Temperaturas de tratamiento menores a 523 K.
- ii) Muestras tratadas a temperaturas entre 523 y 700 K.
- iii) Muestras tratadas a temperaturas mayores que 700 K.

En el caso de la muestra sin tratar, a partir del ajuste se obtuvo que $IS=0.347_1$ mm/s y $QS=0.375_1$ mm/s, los cuales no cambian con la temperatura de tratamiento hasta los 523 K. El valor de QS es mayor al reportado para la ZFO prístina, mientras que el IS es ligeramente menor ($IS=0.350_6$ mm/s, $QS=0.333_1$ mm/s [Evans, 1971]), indicando la presencia de algún tipo de defecto en la estructura. De la discusión en las secciones previas, se ha mostrado que el efecto (promedio) de la inversión es el de reducir el valor del IS e incrementar el valor de QS . Esto permite inferir que en el caso i) (tratamientos

térmicos en el rango de 373 a 523 K) el sistema ZFO presenta inversión catiónica. Este resultado también es confirmado a partir de resultados de experimentos XANES en los bordes K del Zn y del Fe y XMCD en el borde L del Fe realizados sobre estas muestras [Salcedo, 2017].

A partir de temperaturas de tratamientos del orden de 500 K y hasta los 700 K, se observa que los parámetros hiperfinos coinciden muy bien (ver figura 5.9) con los reportados para la ferrita prístina [Evans, 1971]. Estos experimentos en conjunto con los cálculos FP-LAPW muestran que la inversión comienza a desaparecer para tratamientos térmicos a temperaturas del orden de los 500 K.

Finalmente, para tratamientos térmicos a temperaturas por encima de los 700 K se observa un incremento tanto del IS como del QS . Esta situación es compatible (basados en las predicciones FP-LAPW) con la generación de vacancias en la muestra.

En conclusión, los resultados que fueron obtenidos a partir de EM y otras técnicas como XANES y XMCD, permiten validar las predicciones *ab initio* referidas al efecto de los defectos de red (vacancias de oxígeno, inversión catiónica) sobre las propiedades hiperfinas en los sitios Fe. Estos resultados muestran que la combinación de los enfoques teóricos y experimentales son complementarios para la caracterización de la estructura local del Fe en ZFO, permitiendo así la interpretación de los cambios observados en los parámetros hiperfinos (en los sitios de Fe) en función del tipo de defecto estructural, ampliando así la información que se pudo obtener del experimento.

5.6. Referencias.

- [Evans, 1971] Evans, B. J.; Hafner, S. S. and Weberb, H. P. J. Chem. Phys. 1971, 55, 5282-5288.
- [Melo, 2016] J. Melo Quintero, K. L. Salcedo Rodríguez, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, S. J. Stewart, C. E. Rodríguez Torres and L. A. Errico. Hyperfine Interact, 237:63 (2016), 1-7.
- [Ramallo, 2007] J. M. RamalloLópez, S. G. Marchetti, J. F. Bengoa, R. J. Prado, F. G. Requejo, S. J. Stewart and S. J. A. Figueroa. Phys. Rev. B, 75:073408, 2007.

[Rodríguez, 2014] C. E. Rodríguez Torres, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zelis, F. Golmar, S. P. Heluani, Sanjeev K. Nayak, Waheed A. Adeagbo, WolframHergert, Martin Hoffmann, Arthur Ernst, P. Esquinazi, and S. J. Stewart. Phys. Rev. B 89, 104411 (2014).

[Salcedo, 2017] K. L. Salcedo Rodríguez. Tesis doctoral: “*Multicapas de óxidos magnéticos con diversas aplicaciones a la espintrónica*” (Directora: C. E. Rodríguez Torres). Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 2017.

[Stewart, 2007] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. García, and F. G. Requejo. Physica B: Condensed Matter 389 (1), 155-158, 2007.

Capítulo 6. Acoplamiento Magnético en la Ferrita de Zinc.

A fin de entender en profundidad el acoplamiento magnético en ZFO, y cómo depende el mismo de la presencia de defectos estructurales (y sobre todo de la distribución de cationes en la red), se aplicará un modelo de Heisenberg clásico al problema.

Es muy común en la literatura reducir el problema de la interacción entre sitios a segundo o terceros vecinos (es decir, cortar el desarrollo en serie del Hamiltoniano de Heisenberg en el segundo o tercer término), y no estudiar el efecto de considerar diferentes tipos de configuraciones para la resolución de las ecuaciones implicadas. En otras palabras, si solo se estudia la interacción hasta segundos vecinos, lo cual implica encontrar dos constantes de acoplamiento J_1 y J_2 , entonces solo se estudian dos configuraciones magnéticas elegidas arbitrariamente, ver por ejemplo [Fischer, 2009]. Por esto, en esta Tesis se estudiarán interacciones hasta quintos vecinos (que como se verá, es de fundamental importancia), y se considerarán muchas configuraciones magnéticas para establecer las ecuaciones del modelo, las cuales serán resueltas por un método de cuadrados mínimos, lo que brindará una mayor confiabilidad a los resultados obtenidos.

Finalmente, y a fin de validar los resultados obtenidos, las predicciones FP-LAPW serán contrastadas con resultados experimentales analizados a partir de cálculos Monte-Carlo (realizados por los Dres. D. Rosales y F. Gómez Albarracín, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP e IFLP). En este marco, se usarán los resultados obtenidos en los cálculos *ab initio* como datos de entrada para obtener las curvas de susceptibilidad de ZFO normal mediante la simulación Monte-Carlo. Luego dichas curvas serán comparadas con las obtenidas experimentalmente por el grupo de la Dra. Claudia Rodríguez Torres.

6.1. El Modelo de Heisenberg.

En 1928 Werner Heisenberg y Paul Dirac propusieron un hamiltoniano (luego conocido como hamiltoniano de Heisenberg) para describir el acoplamiento magnético. Este es un modelo de interacción de intercambio magnético en donde se combina la interacción coulombiana entre electrones [Heisenberg, 1928; Dirac, 1926] con el principio de exclusión de Pauli. Este modelo se puede ver como una generalización del modelo de E.

Ising [Ising, 1925], en donde ahora el espín o la interacción entre espines no está limitada a un solo eje, de forma que se puede considerar al espín como un vector en tres dimensiones ($\vec{S}$). El Hamiltoniano efectivo para dos electrones interactuantes (ejemplo, la molécula de hidrógeno) con espines $\vec{S}_1$ y $\vec{S}_2$ se puede expresar:

$$H = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (6.1)$$

En donde J es el parámetro o constante de intercambio magnético. Realizando una generalización para un sistema de muchos cuerpos (sólidos, cristales), se obtiene el Hamiltoniano efectivo de Heisenberg dado por:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_n \sum_i J_n \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+n} . \quad (6.2)$$

El valor del parámetro de intercambio J_n depende del tipo de átomos involucrados en el sistema y de la distancia entre ellos. Dicho parámetro es positivo cuando los espines están orientados en la misma dirección (interacción ferromagnética), y es negativo cuando los espines están orientados en direcciones opuestas (interacción antiferromagnética). Además, debido a que J_n involucra superposiciones de funciones de onda localizadas, su valor disminuye con el aumento de las distancias entre los átomos (para distancias muy grandes $J_n \rightarrow 0$), por lo cual para la mayoría de los casos es suficiente con considerar interacciones entre átomos primeros o segundos vecinos. Una condición para poder aplicar este modelo es que los momentos magnéticos de los átomos estén localizados, hecho que se cumple en la ferrita de Zn (los momentos magnéticos de los átomos que se polarizan, en este caso los Fe, se encuentran localizados en dichas esferas atómicas).

Para estudiar el acoplamiento magnético (descrito por las constantes de acoplamiento J_n) de la ferrita de zinc, se aplicará entonces el modelo clásico de espines de Heisenberg, tanto para la estructura de ZFO prístina como para las estructuras con defectos (vacancias de oxígeno, inversión catiónica). Para esto es necesario tener en cuenta que, como ya se había explicado en el capítulo 1, la estructura espinela presenta dos subredes para los cationes, una con ocho sitios tetraédricos (A) y la otra con dieciséis sitios octaédricos (B). Por lo tanto, existen tres clases de interacciones posibles según el tipo de

sitios involucrados, siendo estas las interacciones del tipo $A-A$ (J_{AA}), las interacciones del tipo $A-B$ (J_{AB}), y las interacciones del tipo $B-B$ (J_{BB}). En la tabla 6.1 se presentan las distancias, número de cationes en cada esfera de coordinación (número de vecinos) de los sitios catiónicos, y el tipo de interacción correspondiente a cada sitio catiónico inequivalente de la estructura, los cuales son datos fundamentales a la hora de construir el hamiltoniano de Heisenberg.

Sitio A				Sitio B			
J^n	Distancia (Å)	Interacción	Número de vecinos	J^n	Distancia (Å)	Interacción	Número de vecinos
J_{AB}^I	3.5	$A-B$	12	J_{BB}^I	3.0	$B-B$	6
J_{AA}^I	3.7	$A-A$	4	J_{AB}^I	3.5	$A-B$	6
J_{AB}^2	5.5	$A-B$	16	J_{BB}^2	5.2	$B-B$	12
J_{AA}^2	6.0	$A-A$	12	J_{AB}^2	5.5	$A-B$	12
J_{AB}^3	7.0	$A-B$	12	J_{BB}^3	6.0	$B-B$	12
J_{AA}^3	7.1	$A-A$	12	J_{BB}^4	6.7	$B-B$	12
				J_{AB}^3	7.0	$A-B$	6
				J_{BB}^5	8.0	$B-B$	24

Tabla 6.1. Interacciones de intercambio J^n para los sitios A y B de ZFO. Se detallan las correspondientes distancias a sitios vecinos, tipo de interacción, y número de sitios vecinos.

En este capítulo se estudiarán las interacciones de intercambio J^n para la ferrita de zinc con estructura prístina (estructura normal y sin defectos), con vacancias de oxígeno, parcialmente invertida e invertida, y con vacancias e inversión juntas. Dichas interacciones J_n se calcularán para los átomos de Fe, debido a que estos son los únicos que presentan una polarización de espín. Los átomos de Zn no se polarizan, ni en el sistema prístino ni en la estructura con defectos, y dado que la polarización de los oxígenos es mucho menor que la de los Fe, a estos también se los considerará no polarizados. Para estos cálculos será necesario considerar diferentes configuraciones de espín, y determinar para cada una de ellas la ecuación para la energía asociada al hamiltoniano de Heisenberg correspondiente, mediante la ecuación 6.2. Debe destacarse que, para calcular las constantes de intercambio, considerando un número grande de configuraciones, fue necesario realizar cálculos en celdas más grandes que la de 56 átomos hasta aquí empleada.

6.2. Cálculo de los J_n para la Ferrita de Zinc Prístina.

En ZFO con estructura normal todos los Fe se encuentran en sitios B , por lo cual sólo se tendrán interacciones del tipo $B-B$ ($J_{BB} \neq 0$), y las interacciones del tipo $A-A$ y $A-B$ serán nulas ($J_{AA} = J_{AB} = 0$). En una primera aproximación al problema, se estudió cómo dependen las constantes de intercambio J_{BB} con el valor del parámetro de Hubbard U . En consecuencia, se realizaron cálculos FP-LAPW con la aproximación GGA+ U , con U variando en el rango de 0 a 6 eV. Para este estudio se realizaron cálculos de las interacciones de intercambio solo hasta terceros vecinos (J_{BB}^1 , J_{BB}^2 y J_{BB}^3 , distancias Fe-Fe entre 3.0 y 6.0 Å, ver tabla 6.1). Con esta condición, para el cálculo de las constantes de acoplamiento J_{BB}^i , es suficiente con considerar tres configuraciones de espín diferentes más la ferromagnética. Para el presente caso ($i=1,2,3$) se consideraron las configuraciones de espín ferromagnética, AF1, AF2 y AF3 estudiadas en el capítulo de la ferrita de zinc prístina. Las ecuaciones derivadas de la expresión 6.2 para estas tres configuraciones de espín (referidas al caso ferromagnético) son:

$$\begin{aligned} H_{AF1} &= +64J_{BB}^1 + 128J_{BB}^2 \\ H_{AF2} &= +64J_{BB}^1 + 64J_{BB}^2 + 128J_{BB}^3 \\ H_{AF3} &= +48J_{BB}^1 + 104J_{BB}^2 + 112J_{BB}^3 \end{aligned} \quad (6.3)$$

Donde H_{AF1} , H_{AF2} y H_{AF3} son las diferencias de energías ΔE entre la energía de cada una de las configuraciones y la energía de la configuración ferromagnética. Tomando estas diferencias de energías en eV y para $U=5$ eV, se obtiene que los parámetros de intercambio para ZFO prístina valen:

$$\begin{aligned} J_{BB}^1 &= -2.9 \text{ meV} \\ J_{BB}^2 &= -0.4 \text{ meV} \\ J_{BB}^3 &= -1.3 \text{ meV} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Estos resultados muestran que todas las constantes de intercambio, a primeros, segundos y terceros vecinos (J_{BB}^1 , J_{BB}^2 y J_{BB}^3), son antiferromagnéticas. Además, queda claro que los valores de dichas constantes son bajos, estando en excelente acuerdo con el débil

acoplamiento vía súper-intercambio que caracteriza a ZFO (ver capítulo 2), y con la baja temperatura de orden de este sistema. Otro resultado de importancia es que J_{BB}^3 es del mismo orden de magnitud que J_{BB}^1 ($J_{BB}^1 \approx 2J_{BB}^3$), y J_{BB}^2 es un tercio de J_{BB}^3 . Debe notarse además que J_{BB}^3 corresponde a una interacción entre átomos de Fe en sitios B a una distancia entre sí de $6.0 \text{ \AA}$, lo cual significa que es una interacción de muy largo alcance.

Es importante destacar que los resultados aquí obtenidos para los J_{BB}^i ($i=1, 2, 3$) están en muy buen acuerdo cualitativo con los obtenidos por Ching Cheng [Cheng, 2008], estudio en el cual se realizaron cálculos *ab initio* con la aproximación GGA+ U con $U=4.5$ eV. Sin embargo, hay que destacar que en este trabajo, en base a las figuras presentadas allí, se consideraron dos configuraciones de espín equivalentes para obtener los J_{BB}^i , lo cual es incorrecto (las configuraciones SC2 y SC3 reportadas en la figura 1 de la mencionada publicación). El autor de esta Tesis considera, en base a los resultados reportados y a estudios realizados con las configuraciones reportadas por Ching Cheng, que dicho error se debe simplemente a un error en la figura de las configuraciones estudiadas reportadas, y no a un cálculo incorrecto en dicho trabajo.

Para el cálculo de las constantes de intercambio J_{BB}^i correspondientes a los diferentes valores de U considerados, basta solo con reemplazar las energías respectivas en las ecuaciones 6.3 y resolver el sistema de ecuaciones. En la figura 6.1 se presentan los resultados para los tres J_{BB}^i en ZFO prístina en función de U . En esta figura queda claro que independientemente del valor de U utilizado, los J_{BB}^i son siempre negativos (interacciones antiferromagnéticas). El efecto del parámetro U es el de reducir el valor absoluto de los J_{BB}^i . Esta reducción del valor de los J_{BB}^i está implícita en la DOS del sistema ZFO. El efecto del U (aplicado a los niveles $3d$ del Fe) es el de localizar la banda ocupada $3d$ del Fe, banda hibridizada con la de valencia, y abrir el gap de energía. Esta localización reduce la hibridización, y en consecuencia debilita la interacción.

De los resultados obtenidos queda claro entonces que las interacciones de largo alcance juegan un rol fundamental en el acoplamiento magnético de ZFO. Por esto resulta fundamental estudiar las interacciones a mayores distancias, para asegurar la convergencia de la serie 6.2. Se estudiarán entonces las interacciones hasta quintos vecinos (J_{BB}^5 , distancia de $8\text{\AA}$). Para este cálculo será necesario considerar al menos cinco configuraciones de espín diferentes. Lo que se hará, a fin de considerar la posible dependencia de los resultados de los J_{BB}^i con las configuraciones elegidas, será considerar

once configuraciones magnéticas, y se determinará para cada una de ellas la ecuación correspondiente a partir de 6.2, y finalmente el sistema resultante se resolverá mediante un proceso de cuadrados mínimos. Debido a que la celda unidad de 56 átomos de ZFO permite obtener un número limitado de configuraciones inequivalentes, se realizarán cálculos para una celda de 112 átomos (de dimensiones $axax2a$), la cual permitirá ampliar el número de configuraciones que pueden ser consideradas. En la tabla 6.2 se muestran las configuraciones de espín estudiadas para la celda de 112 átomos (en donde 32 son Fe), las cuales serán utilizadas para el cálculo de los J_{BB}^i ($i=1, 2, 3, 4, 5$). Luego, las ecuaciones que se obtienen (referidas al caso ferromagnético) son:

$$\begin{aligned}
 H_{AF1} &= -0.473 = 128J_{BB}^1 + 256J_{BB}^2 + 256J_{BB}^4 + 512J_{BB}^5 \\
 H_{AF2} &= -0.749 = 128J_{BB}^1 + 128J_{BB}^2 + 256J_{BB}^3 + 256J_{BB}^4 + 256J_{BB}^5 \\
 H_{AF3} &= -0.646 = 96J_{BB}^1 + 208J_{BB}^2 + 224J_{BB}^3 + 192J_{BB}^4 + 416J_{BB}^5 \\
 H_{AF4} &= -0.621 = 88J_{BB}^1 + 224J_{BB}^2 + 224J_{BB}^3 + 176J_{BB}^4 + 448J_{BB}^5 \\
 H_{AF5} &= -0.702 = 120J_{BB}^1 + 160J_{BB}^2 + 224J_{BB}^3 + 240J_{BB}^4 + 320J_{BB}^5 \\
 H_{AF6} &= -0.336 = 32J_{BB}^1 + 128J_{BB}^2 + 128J_{BB}^3 + 128J_{BB}^4 + 384J_{BB}^5 \\
 H_{AF7} &= -0.632 = 120J_{BB}^1 + 192J_{BB}^2 + 160J_{BB}^3 + 240J_{BB}^4 + 384J_{BB}^5 \\
 H_{AF8} &= -0.441 = 64J_{BB}^1 + 192J_{BB}^2 + 128J_{BB}^3 + 160J_{BB}^4 + 448J_{BB}^5 \\
 H_{FERR1} &= -0.098 = 12J_{BB}^1 + 24J_{BB}^2 + 24J_{BB}^3 + 24J_{BB}^4 + 48J_{BB}^5 \\
 H_{FERR12} &= -0.719 = 120J_{BB}^1 + 144J_{BB}^2 + 240J_{BB}^3 + 240J_{BB}^4 + 288J_{BB}^5
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

Figura 6.1. Constantes de intercambio J_{BB}^i en función de U para ZFO prístina considerando interacciones hasta terceros vecinos ($i=1, 2, 3$).

Posición de los Fe en la celda $axax2a$	FM	AF1	AF2	AF3	AF4	AF5	AF6	AF7	AF8	FERRI1	FERRI2
0.5; 0.5; 0.25	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	+
0.5; 0.5; 0.75	+	+	+	-	-	+	-	-	+	+	+
0.5; 0.25; 0.125	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	-
0.5; 0.25; 0.625	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-
0.0; 0.0; 0.25	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.0; 0.0; 0.75	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+
0.0; 0.75; 0.125	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-
0.0; 0.75; 0.625	+	+	+	-	-	-	-	+	-	+	+
0.0; 0.5; 0.0	+	+	-	-	+	-	+	-	+	+	-
0.0; 0.5; 0.5	+	+	-	-	+	-	-	+	-	+	-
0.0; 0.25; 0.375	+	+	-	+	+	+	+	+	-	+	+
0.0; 0.25; 0.875	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+
0.5; 0.0; 0.0	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+
0.5; 0.0; 0.5	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
0.5; 0.75; 0.375	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+	+
0.5; 0.75; 0.875	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
0.75; 0.75; 0.25	+	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-
0.75; 0.75; 0.75	+	-	-	+	+	+	-	+	+	+	-
0.25; 0.5; 0.125	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
0.25; 0.5; 0.625	+	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+
0.25; 0.25; 0.25	+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-
0.25; 0.25; 0.75	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-
0.75; 0.0; 0.125	+	-	-	+	+	-	+	+	+	+	+
0.75; 0.0; 0.625	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+
0.25; 0.75; 0.0	+	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+
0.25; 0.75; 0.5	+	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+
0.75; 0.5; 0.375	+	-	+	+	+	-	+	-	-	+	-
0.75; 0.5; 0.875	+	-	+	+	+	-	-	+	-	+	-
0.75; 0.25; 0.0	+	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+
0.75; 0.25; 0.5	+	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+
0.25; 0.0; 0.375	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-
0.25; 0.0; 0.875	+	-	+	-	-	-	-	+	-	+	-

Tabla 6.2. Ordenamientos magnéticos de ZnFe_2O_4 prístina estudiados para obtener las constantes de acoplamiento J_{BB}^i ($i=1, 2, 3, 4, 5$). Los signos (+ y -) representan las orientaciones relativas de los espines de los átomos de Fe. Las posiciones corresponden a una súper-celda de dimensiones $axax2a$ (112 átomos).

Resolviendo estas ecuaciones mediante cuadrados mínimos, se obtiene que los parámetros de intercambio de ZFO con estructura prístina son:

$$\begin{aligned}
J_{BB}^1 &= -2.0 \text{ meV} \\
J_{BB}^2 &= -0.4 \text{ meV} \\
J_{BB}^3 &= -1.2 \text{ meV} \\
J_{BB}^4 &= -0.4 \text{ meV} \\
J_{BB}^5 &= -0.06 \text{ meV}
\end{aligned} \tag{6.6}$$

El valor estimado para J_{BB}^5 se encuentra dentro del error de precisión del cálculo, por lo cual no es posible dar certeza sobre su signo y su valor absoluto. Por lo tanto se asumirá que $J_{BB}^5=0.0$. En la figura 6.2 se puede ver que con estos valores de J_{BB}^i (incluso asumiendo que $J_{BB}^5=0.0$) el modelo de Heisenberg reproduce muy bien las energías obtenidas en los cálculos FP-LAPW. Este resultado muestra la confiabilidad del método empleado para obtener las constantes de acoplamiento.

Figura 6.2. Diferencia de energías entre cada configuración magnética estudiada y la configuración ferromagnética (ΔE) para ZFO prístina obtenida a partir de cálculos *ab initio* (GGA+U, $U=5$ eV), y a partir del modelo de Heisenberg considerando cinco camadas de vecinos (J_{BB}^i , $i=1, 2, 3, 4, 5$).

Como se puede ver, estos valores obtenidos para J_{BB}^1 , J_{BB}^2 y J_{BB}^3 en el marco del modelo de cinco camadas de vecinos, son muy similares a los obtenidos anteriormente considerando interacciones sólo hasta terceros vecinos, tanto en módulo como en signo (ver resultados 6.4). En conclusión, para el caso de un modelo en el cual se puede afirmar

que se han incluido todos los términos de interacción relevantes, se confirma que todas las interacciones de intercambio, desde primeros vecinos (J_{BB}^I) hasta cuartos vecinos (J_{BB}^A), para el caso de la estructura prístina son antiferromagnéticas. Además, se cumple que J_{BBY}^I y J_{BB}^3 son comparables en magnitud, y al menos tres veces mayores que J_{BB}^2 y J_{BB}^4 .

Se puede obtener mucha más información de los resultados obtenidos para las constantes de acoplamiento. Se han reportado en la literatura varios estudios teóricos de sistemas antiferromagnéticos geoméricamente frustrados basados en el modelo clásico de Heisenberg [Reimers, 1992; Moessner, 1998; Garcia, 2002; Reimers, 1991]. Estudios que incluyen interacciones hasta segundos vecinos sugieren que con valores de J^I y $J^2 < 0$ y $|J^2/J^I| < 0.5$, el sistema permanece en un estado paramagnético hasta 0 K [Garcia, 2002]. Más próximo al presente trabajo, estudios realizados mediante modelos de campo medio para el ordenamiento magnético en pirocloros (sistemas caracterizados por una alta frustración geométrica) concluyen que un sistema caracterizado por J^I y J^3 antiferromagnéticos, y J^2 y J^4 de menor magnitud que J^I y J^3 [Reimers, 1991] permanece magnéticamente desordenado aún a bajas temperaturas (próximas a 0 K). Este resultado, que se cumple para el caso de ZFO prístina (recordar que la subred de sitios B tiene mucha similitud con la estructura de los pirocloros), está en acuerdo con los resultados experimentales que muestran que ZFO permanece magnéticamente desordenado hasta las más bajas temperaturas de medida, 1.5 K [Kamazawa, 1999; Yamada, 2002; Kamazawa, 2003; Schiessl, 1996]. En este mismo sentido, Schiessl et al. [Schiessl, 1996] demostraron mediante experimentos de difracción de neutrones, realizados sobre muestras de ZFO de alta calidad (defectos e inversión por debajo del límite de detección), que en ZFO coexisten dos interacciones antiferromagnéticas de corto y largo alcance por debajo de 10.5 K. Sin embargo, en desacuerdo con los resultados de Schliesel et al., en el trabajo de Kamazawa et al. [Kamazawa, 2003] encuentran mediante susceptibilidad magnética y dispersión de neutrones que el sistema ZFO está gobernado por interacciones de intercambio antiferromagnéticas a terceros vecinos J^3 y ferromagnéticas a primeros vecinos J^I . A continuación, se verá que estas discrepancias pueden tener su origen en los defectos estructurales.

6.3. Cálculo de los J_n de la Ferrita de Zinc con Vacancias de Oxígeno.

En el caso de ZFO con una vacancia de oxígeno ($\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$), al igual que en la estructura prístina, todos los Fe se encuentran en sitios B , y por lo tanto solo se tendrán interacciones del tipo $B-B$ ($J_{BB} \neq 0$). En los cálculos *ab initio* para la determinación de la energía de la estructura con vacancias se hace una minimización estructural, lo cual produce una distorsión estructural en la red de ZFO. A pesar de esta distorsión estructural, es posible seguir reconociendo las cinco camadas de vecinos de cada Fe de la estructura, y a distancias muy similares. Por lo tanto, las ecuaciones que se derivan del modelo de Heisenberg para el caso con vacancias, considerando cinco camadas de vecinos, son las mismas que para el caso de ZFO normal y sin defectos. Las energías obtenidas para cada configuración (referidas al caso ferromagnético) se muestran en la tabla 6.3. En esta tabla, la configuración FERRI3 es la misma que se discutió en el capítulo 3 (configuración AF2 invirtiendo el espín del átomo Fe1, siendo este vecino a la vacancia).

Configuración magnética	ΔE (meV/f.u.)
FM	0
AF1	-12.56
AF2	-31.75
AF3	-24.00
AF4	-25.00
AF5	-29.06
AF6	-18.44
AF7	-23.94
FERRI3	-31.63

Tabla 6.3. Energías (ΔE , referidas al caso ferromagnético) de las diferentes configuraciones magnéticas estudiadas para la ZFO con una vacancia de oxígeno ($\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{31}$).

A partir de las energías reportadas en la tabla 6.3 y las ecuaciones 6.5, se determinaron las constantes de intercambio hasta quintos vecinos (J_{BB}^i), y se obtuvo:

$$\begin{aligned}
 J_{BB}^1 &= -3.1 \text{ meV} \\
 J_{BB}^2 &= +0.7 \text{ meV} \\
 J_{BB}^3 &= -1.1 \text{ meV} \\
 J_{BB}^4 &\approx -0.1 \text{ meV} \\
 J_{BB}^5 &\approx -0.07 \text{ meV}
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

Aquí nuevamente, J_{BB}^5 es menor al error de precisión del cálculo, por lo cual se asumirá $J_{BB}^5=0.0$. Al igual que en el caso de ZFO sin defectos, en la figura 6.3 se puede ver que con estos valores de J_{BB}^i el modelo de Heisenberg reproduce muy bien las energías obtenidas en los cálculos FP-LAPW.

Figura 6.3. Diferencia de energía entre cada configuración magnética estudiada y la configuración ferromagnética (ΔE) para ZFO con estructura normal y una vacancia de oxígeno, obtenida a partir de cálculos *ab initio* (GGA+U, $U=5$ eV), y del modelo de Heisenberg considerando cinco camadas de vecinos (J_{BB}^i , $i=1, 2, 3, 4, 5$).

Los resultados obtenidos para las constantes de acoplamiento son muy similares a los ya obtenidos para el caso de ZFO prístina (ver resultados 6.6). La diferencia más notable aquí está en el signo positivo de J_{BB}^2 , lo cual muestra que la vacancia de oxígeno comienza a dar lugar a interacciones ferromagnéticas a segundos vecinos. Sin embargo, dados los valores absolutos más grandes de J_{BB}^1 y J_{BB}^3 , estas últimas son las que dominan al sistema.

6.4. Cálculo de los J_n de la Ferrita de Zinc Invertida.

En el caso de ZFO invertida y parcialmente invertida, los Fe se localizan en los sitios catiónicos *A* y *B* de la estructura, por lo tanto se tendrán interacciones del tipo *B-B*, *A-A* y *A-B* ($J_{BB} \neq 0$, $J_{AA} \neq 0$ y $J_{AB} \neq 0$). Se comenzará la discusión del efecto de la inversión

catiónica sobre el acoplamiento magnético en ZFO por un caso más simple, el de la inversión total. Aunque, este no es el caso que más interesa a los fines de esta Tesis, ya que como se ha dicho, ZFO presenta una estructura normal, y en los experimentos reportados en la literatura se afirma que se trata con muestras de alta calidad con un muy bajo grado de inversión. Sin embargo, este sistema permite realizar cálculos sencillos con una celda de sólo 14 átomos con simetría F.C.C. Con esta celda se pueden obtener las constantes de acoplamiento J_{AA} , J_{AB} , y J_{BB} , aunque sólo se puede determinar (debido a la limitación que impone el tamaño de la celda al número de configuraciones inequivalentes) las constantes de intercambio J_{BB}^I , J_{AB}^I y J_{AA}^I , que corresponden a distancias entre Fe de 3.0, 3.5 y 3.7 Å respectivamente. Es decir, aunque se pueden determinar los tres tipos de constantes de acoplamiento, esto sólo se puede hacer a primeros vecinos, y como ya se había visto, esto podría ser insuficiente.

Para determinar J_{BB}^I , J_{AB}^I y J_{AA}^I , se consideraron tres únicas configuraciones de espín inequivalentes (ver tabla 6.4), y se determinaron las ecuaciones correspondientes en el marco del modelo de Heisenberg para cada configuración de espín (referidas a la configuración ferromagnética):

$$\begin{aligned} H_{C1} &= -0.734 = 24J_{AB}^I \\ H_{C2} &= -0.394 = 8J_{BB}^I + 12J_{AB}^I \\ H_{C3} &= -0.381 = 12J_{AB}^I + 4J_{AA}^I \end{aligned} \quad (6.8)$$

Configuración magnética	Sitio de los Fe en la celda de 14 átomos			
	SitiosA		SitiosB	
FM	+	+	+	+
C1	+	+	-	-
C2	+	-	+	+
C3	+	+	-	+

Tabla 6.4. Ordenamientos magnéticos de ZFO invertida para el caso de la celda de 14 átomos con simetría F.C.C. Los signos (+ y -) indican las orientaciones relativas de los espines de los átomos de Fe.

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene que las constantes de acoplamiento de ZFO invertida tienen los valores:

$$\begin{aligned}
J_{BB}^I &= -3.4 \text{ meV} \\
J_{AB}^I &= -30.6 \text{ meV} \\
J_{AA}^I &= -3.4 \text{ meV}
\end{aligned}
\tag{6.9}$$

Estos resultados para los J_n obtenidos para la estructura invertida muestran que todas las interacciones de intercambio son antiferromagnéticas, tal como en caso de la estructura prístina. Pero ahora, la interacción A - B (J_{AB}^I) es un orden de magnitud más intensa que las tipo B - B y A - A , con valores semejantes de J_{BB}^I y J_{AA}^I . El hecho de que la interacción dominante sea J_{AB}^I es razonable en virtud de los ángulos A - O - B , lo cual ya es conocido en la literatura [Pandey, 2015; Hakim, 2011; Dormann, 1990]. Estos resultados para las constantes de intercambio concuerdan (en forma general) muy bien con los resultados teóricos y obtenidos para las ferritas invertidas de magnesio (MgFe_2O_4) y de litio ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) por Xu Zuo [Zuo, 2005] mediante cálculos DFT y un modelo clásico de espines de Heisenberg (las tres interacciones son antiferromagnéticas y $J_{AB}^I \gg J_{BB}^I$ y $J_{AA}^I \approx J_{BB}^I$). En el caso de MgFe_2O_4 se obtuvieron las constantes de acoplamiento experimentales a partir del estudio de los campos hiperfinos en los sitios Fe de la estructura mediante EM [De Grave, 1976]. Mientras que en el caso de $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ las constantes de intercambio fueron calculadas a partir de las curvas de magnetización de saturación y de susceptibilidad magnética en función de la temperatura [Srivastava, 1979]. Las predicciones de Xu Zuo están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales. Sin embargo, debe destacarse que en ambos experimentos se obtienen los valores de las constantes de intercambio a partir de ajustes basados en modelos que asumen interacciones sólo hasta primeros vecinos, lo cual podría no ser correcto.

Después de estudiar el caso simple de la inversión total en la celda de 14 átomos, y habiendo obtenido que están en muy buen acuerdo con los resultados reportados y con el comportamiento esperado para el sistema, se puede pasar a estudiar el caso de la estructura parcialmente invertida ($(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{32}$) considerando una celda de 112 átomos. En este sistema se pueden estudiar interacciones de largo alcance. Sin embargo, y dado que sólo se está realizando una única inversión de Fe por Zn, la mínima separación entre átomos de Fe en sitios A es del orden de 8.45 Å, por lo cual esta interacción queda fuera del rango de las distancias consideradas aquí (menores a los 8 Å). Dada la larga distancia implicada en la interacción A - A para este grado de inversión, es razonable suponer que J_{AA}^I

es despreciable frente a las demás interacciones. Por lo tanto, sólo se tendrán interacciones del tipo $B-B$ y $A-B$ ($J_{BB} \neq 0$ y $J_{AB} \neq 0$). Teniendo en cuenta además que los resultados obtenidos para la estructura prístina muestran que es suficiente con considerar interacciones entre Fe vecinos hasta los 6Å, aquí se realizará el cálculo de las interacciones de intercambio J_{BB}^I , J_{BB}^J y J_{BB}^3 , y de las J_{AB}^I y J_{AB}^J (J_{AB}^3 corresponde a una distancia entre átomos de Fe de 7.0 Å, ver tabla 6.1).

Para calcular las constantes de intercambio en ZFO parcialmente invertida, se consideraron las configuraciones de espín estudiadas para el caso de ZFO prístina para la celda doble (ver tabla 6.2), en donde ahora dos de los Fe (un Fe para cada una de las celdas simples, en igual posición relativa en cada celda) ubicados en los sitios B de posiciones (0.25; 0.0; 0.375) y (0.25; 0.0; 0.875), se ubican en los sitios A (0.125; 0.125; 0.062) y (0.125; 0.125; 0.562), y viceversa. Además, también se consideraron las configuraciones de espín FERRI3 y FERRI4 descritas en los capítulos 3 y 4 respectivamente.

En base a lo discutido en los dos párrafos anteriores, las ecuaciones resultantes son:

$$\begin{aligned}
 H_{AF1} &= -0.372 = 112J_{BB}^I + 24J_{AB}^I + 224J_{BB}^J + 32J_{AB}^J \\
 H_{AF2} &= -0.569 = 112J_{BB}^I + 24J_{AB}^I + 112J_{BB}^J + 32J_{AB}^J + 224J_{BB}^3 \\
 H_{AF3} &= -0.529 = 88J_{BB}^I + 24J_{AB}^I + 168J_{BB}^J + 32J_{AB}^J + 208J_{BB}^3 \\
 H_{AF4} &= -0.480 = 76J_{BB}^I + 24J_{AB}^I + 192J_{BB}^J + 32J_{AB}^J + 208J_{BB}^3 \\
 H_{AF5} &= -0.584 = 104J_{BB}^I + 24J_{AB}^I + 136J_{BB}^J + 32J_{AB}^J + 208J_{BB}^3 \\
 H_{AF6} &= -0.532 = J_{BB}^I + 8J_{AB}^I + 120J_{BB}^J + 16J_{AB}^J + 112J_{BB}^3 \\
 H_{FERRI3} &= -0.648 = 100J_{BB}^I + 28J_{AB}^I + 128J_{BB}^J + 36J_{AB}^J + 208J_{BB}^3 \\
 H_{FERRI4} &= -0.660 = 104J_{BB}^I + 28J_{AB}^I + 120J_{BB}^J + 36J_{AB}^J + 208J_{BB}^3
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

Resolviendo el conjunto de ecuaciones mediante cuadrados mínimos se obtiene:

$$\begin{aligned}
 J_{BB}^I &= +3.1 \text{ meV} \\
 J_{AB}^I &= +80.9 \text{ meV} \\
 J_{BB}^J &= +2.3 \text{ meV} \\
 J_{AB}^J &= -99.5 \text{ meV} \\
 J_{BB}^3 &= +0.3 \text{ meV}
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

En la figura 6.4 se puede apreciar que el modelo de Heisenberg con estos parámetros describe muy bien las energías predichas por los cálculos *ab initio* de todas las configuraciones de espín consideradas.

Figura 6.4. Diferencia de energías entre cada configuración magnética estudiada y la configuración ferromagnética (ΔE) para ZFO parcialmente invertida ($(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}\text{O}_{32}]$), obtenida a partir de cálculos *ab initio* (GGA+ U , $U=5$ eV), y del modelo de Heisenberg considerando J_{BB}^I , J_{BB}^2 , J_{BB}^3 , J_{AB}^I y J_{AB}^2 .

Para comenzar a analizar estos resultados, se puede notar que los valores absolutos de las interacciones tipo B - B son similares a los encontrados para la estructura normal (del orden del meV), pero con la diferencia de que ahora son ferromagnéticas, y como era de esperarse también $|J_{AB}^I| \gg |J_{BB}^I|$. Curiosamente, la interacción es antiferromagnética a segundos vecinos entre sitios A y B (distancia de 5.50 Å), y esta es mayor que la de primeros vecinos (distancia de 3.5 Å), siendo esta última ferromagnética. Esto muestra claramente que no puede usarse un modelo que considere solamente interacciones a primeros vecinos. Para mostrar claramente este punto, se realizó un ajuste a las ecuaciones 6.10, pero ahora considerando interacciones A - A y A - B sólo a primeros vecinos. De esta forma las ecuaciones 6.10 se reducen a:

$$\begin{aligned}
H_{AF1} &= -0.372 = 112J_{BB}^I + 24J_{AB}^I \\
H_{AF2} &= -0.569 = 112J_{BB}^I + 24J_{AB}^I \\
H_{AF3} &= -0.529 = 88J_{BB}^I + 24J_{AB}^I \\
H_{AF4} &= -0.480 = 76J_{BB}^I + 24J_{AB}^I \\
H_{AF5} &= -0.584 = 104J_{BB}^I + 24J_{AB}^I \\
H_{AF6} &= -0.532 = J_{BB}^I + 8J_{AB}^I \\
H_{FERRI3} &= -0.648 = 100J_{BB}^I + 28J_{AB}^I \\
H_{FERRI4} &= -0.660 = 104J_{BB}^I + 28J_{AB}^I
\end{aligned} \tag{6.12}$$

A partir de la resolución del sistema de ecuaciones por cuadrados mínimos se obtiene:

$$\begin{aligned}
J_{BB}^I &= +1.2 \text{ meV} \\
J_{AB}^I &= -21.0 \text{ meV}
\end{aligned} \tag{6.13}$$

Nuevamente, $|J_{AB}^I| \gg |J_{BB}^I|$, pero J_{AB}^I cambia de ferromagnética a antiferromagnética. El origen de este cambio es claro, ya que al no considerar la interacción J_{AB}^2 que es la dominante y antiferromagnética, J_{AB}^I debe “hacerse cargo” del comportamiento antiferromagnético. Como se puede ver en la figura 6.5, un modelo de Heisenberg que considere sólo J_{AB}^I y J_{BB}^I no es suficiente para describir las energías obtenidas por cálculos *ab initio*. Esto muestra que debe procederse con mucho cuidado al momento de cortar la serie 6.2, ya que se podrían introducir errores que alteran totalmente los resultados y las conclusiones que de ellos se puedan derivar.

Volviendo a los resultados obtenidos para los J_{BB}^I y J_{AB}^I (ver resultados 6.11), se puede ver que las interacciones de corto alcance son todas ferromagnéticas, mientras que la de largo alcance es antiferromagnética y la dominante. Estos resultados para las interacciones de intercambio en ZFO parcialmente invertida están en buen acuerdo con los obtenidos por Kamazawa et al. [Kamazawa, 2003], en donde se afirma que ZnFe_2O_4 está gobernado por interacciones de intercambio ferromagnéticas a primeros vecinos y por interacciones antiferromagnéticas a terceros vecinos. En este sentido, los resultados de los cálculos obtenidos en esta Tesis avalan el modelo de molécula de espín presentado en los trabajos de Yamada et al. [Yamada, 2002] y Tomiyazu et al. [Tomiyazu, 2011], el cual es

un modelo consistente con los datos obtenidos de dispersión de neutrones [Kamazawa, 2003].

Figura 6.5. Diferencia de energías entre cada configuración magnética estudiada y la configuración ferromagnética (ΔE) para ZFO parcialmente invertida ($(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{32}$) obtenida a partir de cálculos *ab initio* (GGA+U, $U=5$ eV), y del modelo de Heisenberg considerando solamente J_{BB}^I y J_{AB}^I .

Una molécula de espín se refiere a un clúster de espines auto-organizado en una forma geométrica, tal como en una molécula atómica. En estos agrupamientos, los espines de la molécula están alineados en la misma dirección entre sí, y a su vez acoplados antiferromagnéticamente con moléculas de espín vecinas. La correlación intramolecular entre los espines que forman la molécula es mucho menor que la correlación intermolecular. Queda claro entonces que el orden de largo alcance está gobernado por el desorden atómico (debido a defectos, en este caso la inversión catiónica).

6.5. Cálculo de los J_n de la Ferrita de Zinc con Vacancias de Oxígeno e Inversión.

Finalmente, y para terminar este estudio, se analizó el caso de ZFO con una vacancia de oxígeno e inversión parcial ($(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$). Similarmente al caso de la estructura parcialmente invertida, solo se tendrán interacciones del tipo $B-B$ y $A-B$ ($J_{BB} \neq 0$ y $J_{AB} \neq 0$). Además, de igual forma que en la estructura con vacancias, las vacancias de

oxígeno no afectan considerablemente las esferas de coordinación de los átomos de Fe en la estructura con inversión parcial de equilibrio. Por lo tanto, teniendo en cuenta las configuraciones de espín vistas en la anterior sección, para la estructura parcialmente invertida, aquí se emplearán para el cálculo de los J_n , de ZFO con vacancias e inversión las mismas ecuaciones de energía halladas para dicha estructura (ver ecuaciones 6.10). Luego, las constantes de acoplamiento obtenidas para este caso son:

$$\begin{aligned}
 J_{BB}^I &= -2.9 \text{ meV} \\
 J_{AB}^I &= +67.6 \text{ meV} \\
 J_{BB}^2 &= +4.8 \text{ meV} \\
 J_{AB}^2 &= -92.2 \text{ meV} \\
 J_{BB}^3 &= +1.3 \text{ meV}
 \end{aligned} \tag{6.14}$$

En la figura 6.6 se puede ver que las energías obtenidas con el modelo clásico de espines se ajustan muy bien con las obtenidas de los cálculos *ab initio*. Estos resultados, muy similares a los hallados para la estructura parcialmente invertida (ver resultados 6.11), muestran nuevamente que las interacciones de intercambio *A-B* son mucho más intensas que las *B-B* en la estructura con vacancias e inversión, con una interacción J_{AB}^I ferromagnética y una interacción J_{AB}^2 antiferromagnética, y con un valor absoluto $J_{AB}^2 > J_{AB}^I$, pero ahora la interacción J_{BB}^I es antiferromagnética. Por lo tanto, todas las conclusiones obtenidas para el caso de inversión parcial se siguen manteniendo para la inversión parcial con vacancias de oxígeno, de donde queda claro que el rol principal en el ordenamiento magnético de largo alcance lo tiene la inversión catiónica, mientras que el rol de las vacancias de oxígeno es el de favorecer el proceso de inversión.

6.6. Teoría Vs. Experimento. Curvas de Susceptibilidad Magnética y Predicciones *Ab Initio* y Monte-Carlo.

A fin de “poner a prueba” las predicciones de los cálculos *ab initio* relacionadas con el orden magnético y las constantes de acoplamiento, se realizaron experimentos para obtener las curvas de susceptibilidad magnética de muestras en forma de polvo de ZFO. Las curvas se obtuvieron empleando la técnica SQUID (“*Superconducting Quantum Inter-*

Figura 6.6. Diferencia de energías entre cada configuración magnética estudiada y la configuración ferromagnética (ΔE) para ZFO parcialmente invertida con vacancias de oxígeno ($(\text{Zn}_7\text{Fe})[\text{ZnFe}_{15}]\text{O}_{31}$), obtenida a partir de cálculos *ab initio* (GGA+ U , $U=5$ eV), y del modelo de Heisenberg.

ference Devices”, Dispositivos Súper-conductores de Interferencia Cuántica). Estos experimentos fueron realizados por el grupo de la Dra. Claudia Rodríguez Torres (Departamento de Física, UNLP e IFLP-CCT La Plata, CONICET). Los resultados obtenidos fueron comparados con predicciones obtenidas mediante simulaciones Monte-Carlo [Landau, 2009; Brown, 1987; Creutz, 1987]. Para realizar estas simulaciones se usó como dato de entrada los valores de las constantes de acoplamiento J_n obtenidos en la sección 6.2 para ZFO prístina. Las simulaciones Monte-Carlo fueron realizadas por los Dres. F. Gómez Albarracín y D. Rosales (Departamento de Física, UNLP e IFLP-CCT La Plata, CONICET). Debido a que las tareas experimentales y las simulaciones Monte-Carlo fueron realizadas en colaboración, se discutirán aquí los principales resultados, sin entrar en detalles relacionados con la técnica experimental ni tampoco con las simulaciones Monte-Carlo.

Para los experimentos SQUID se emplearon las muestras en polvo con los tratamientos discutidos en la sección 5.5 del capítulo 5. En particular, en estos estudios mediante magnetometría, se emplearon las muestras sin tratamientos térmicos y las tratadas a 643 K y 700 K, o sea aquellas comprendidas en la región de tratamientos térmicos que daban lugar al compuesto ZFO con estructura normal y baja concentración de

vacancias de oxígeno (ver sección 5.5). Para verificar que estas muestras correspondieran a ZFO prístina, además de los experimentos mediante EM (y su comparación con las predicciones *ab initio* [Melo, 2016]), las mismas fueron caracterizadas mediante difracción de Rayos X (DRX), XANES, EXAFS y dicroísmo circular magnético (XMCD). Debe recordarse (ver sección 5.5) que la muestra sin tratamientos térmicos presentaba un cierto grado de inversión. En virtud de que se trata de muestras con estructura normal y baja concentración de defectos, se usarán los resultados obtenidos para los J_{BB}^i de este sistema (ver sección 6.2) como datos de entrada en las simulaciones Monte-Carlo.

Las curvas de susceptibilidad magnética ($\chi=M/H$) se obtuvieron con un magnetómetro SQUID comercial, luego de un enfriamiento con un campo aplicado de $H=50$ Oe. Las curvas χ obtenidas se muestran en la figura 6.7 (a). En esta figura se puede

Figura 6.7. a) Curvas de susceptibilidad magnética, χ . **b)** Inversa de la susceptibilidad magnética, χ^{-1} . Los resultados corresponden a tres muestras diferentes de ZFO: sin tratamiento térmico, tratada a $T_A=643$ K y tratada a $T_A=700$ K. Las líneas rojas punteadas en la figura b) corresponden a la extrapolación del ajuste lineal de las curvas χ^{-1} por encima de 200 K (región de comportamiento de tipo Curie-Weiss).

ver que las tres curvas presentan un máximo a temperaturas del orden de 13 K y un “hombro” a 75 K. El hecho de que la amplitud de χ sea mayor para las muestras sin tratamientos térmicos que las tratadas, es un indicador de un mayor grado de desorden (defectos, inversión catiónica) en esta muestra. La dependencia con la temperatura de la inversa de la susceptibilidad magnética (χ^{-1} , ver figura 6.7 (b)) es muy similar a las reportadas en la literatura (ver por ejemplo [Usa, 2004]).

En las curvas mostradas en la figura 6.7 (b) se puede observar que las muestras presentan un comportamiento que difiere del de Curie-Weiss por debajo de 200 K. Las temperaturas de Curie (θ_{CW}), obtenidas a partir de la extrapolación del comportamiento de Curie-Weiss, resultantes son positivas (160, 122 y 96 K para las muestras sin tratar, y las tratadas a 643 y 700 K respectivamente).

En la figura 6.8 se muestran los resultados de la simulación Monte-Carlo, obtenidos a partir de los valores de las constantes de acoplamiento J_{BB}^i obtenidos para ZFO prístina (ver resultados 6.6). Como se puede ver, existen muchas similitudes entre las curvas expe-

Figura 6.8. Inversa de la susceptibilidad (χ^{-1}) y susceptibilidad (χ) magnéticas para ZFO prístina predicha por las simulaciones Monte-Carlo empleando las constantes de acoplamiento J_{BB}^i obtenidas de los cálculos *ab initio* y del modelo de espines clásico de Heisenberg. La línea violeta es el ajuste tipo Curie-Weiss. La línea punteada es la extrapolación para obtener θ_{CW} .

rimentales y la simulación Monte-Carlo, entre ellas un pico con un máximo a 10.5 K y un comportamiento asintótico de tipo Curie-Weiss a altas temperaturas. La temperatura de Neel predicha por los cálculos Monte-Carlo a partir de la capacidad calórica es de 9.3 K, la cual está en excelente acuerdo con lo reportado en la literatura (9.5 K [Westrum, 1957]). A partir de la curva χ^{-1} predicha por la simulación Monte-Carlo se determinó una temperatura de Curie-Weiss negativa ($\theta_{CW} = -158$ K), resultado que es contrario a lo obtenido experimentalmente (ver figura 6.7 (a)).

Como se puede observar en las dos últimas figuras, es claro que el pico en la curva χ y la temperatura a la cual se produce este pico (ver figura 6.7 (a)), son reproducidos muy bien por las simulaciones Monte-Carlo (ver figura 6.8). Sin embargo, la altura de este pico es muy diferente, y además los cálculos Monte-Carlo no predicen el hombro observado a 75 K en las curvas experimentales. Además, para las temperaturas por encima de 11 K, la simulación Monte-Carlo predice una dependencia de tipo lineal de χ^{-1} con T (ver figura 6.8), lo cual difiere de los resultados experimentales (ver figura 6.7 (b)).

A fin de determinar si las diferencias teoría-experimento provienen de contribuciones externas o si son propias del sistema, y lo que sucede es que está fallando la descripción teórica, se consideró la posibilidad de contribuciones adicionales a la curva de susceptibilidad, más allá de la componente intrínseca dada por Curie-Weiss (proporcional a $(T + \theta_{CW})^{-1}$). En este marco, se asumió una contribución diamagnética propia de la muestra y del porta-muestra, y posibles regiones ferrimagnéticas. Para tener en cuenta esta componente ferrimagnética, se asumió un pico gaussiano en la región de temperaturas donde aparece el hombro (75 K). Por lo tanto, se ajustó la curva experimental considerando tres componentes:

$$\chi = y_0 + Ae^{-\frac{T-T_c}{2\sigma}} + \frac{C}{T + \theta_{CW}} \quad (6.15)$$

Donde y_0 es una constante, A , T_c y σ son la amplitud, el centroide y el ancho de la contribución gaussiana respectivamente, y C y θ_{CW} son la constante y temperatura de Curie-Weiss respectivamente.

Los resultados del ajuste de la ecuación 6.15 a las curvas experimentales se muestran en la figura 6.9, y los valores de los parámetros resultantes son mostrados en la tabla 6.5. En la figura 6.9 (b) se presentan las tres contribuciones del ajuste a los datos experimentales por separado. Como se puede observar aquí, los resultados experimentales por encima de 11 K son muy bien reproducidos por el modelo descrito por la ecuación 6.15. En los tres casos, la temperatura de Curie-Weiss de cada muestra es negativa y para el caso de las muestras tratadas térmicamente, están en buen acuerdo con la predicción de las simulaciones Monte-Carlo (-169 K).

Figura 6.9. a) Curvas de susceptibilidad magnética (χ) en función de T para las tres muestras de ZFO estudiadas (sin tratamiento térmico, y tratadas a las temperaturas T_A indicadas). En rojo se muestra el ajuste de la ecuación 6.15 a los datos experimentales. b) Descomposición, para el caso de la muestra tratada a 700 K, del ajuste en las tres componentes propuestas. CW es la componente de Curie-Weiss. La suma de las componentes CW, hombro e y_0 dan como resultado el ajuste (en rojo).

Muestra	$Y_0(10^{-4} \text{ emu/g Oe})$	$A(10^{-4} \text{ emu/g Oe})$	$T_c \text{ (K)}$	$\sigma \text{ (K)}$	$C(\text{emu K/g Oe})$	$\theta_{CW} \text{ (K)}$
Sin tratamiento	-5.5 ₃	7.3 ₃	76 ₁	45 ₁	0.26 ₁	-54 ₂
$T_A = 643 \text{ K}$	-4.3 ₈	0.80 ₂	57 ₁	19.5 ₈	0.305 ₅	-164 ₃
$T_A = 700 \text{ K}$	-3.07 ₅	0.57 ₂	63 ₁	27 ₁	0.184 ₃	-165 ₂

Tabla 6.5. Resultados del ajuste de la ecuación 6.15 a las curvas de susceptibilidad χ para cada una de las muestras estudiadas.

En la figura 6.10 se muestran las curvas de susceptibilidad de las muestras de ZFO tratadas, después de restarles las componentes gaussianas y diamagnéticas, junto con los resultados de las simulaciones. Aquí, para una mejor comparación de los resultados experi-

Figura 6.10. a) Susceptibilidad magnética (χ) y b) χ^{-1} en función de T normalizadas (norm.) al valor de $T=290 \text{ K}$ para las muestras tratadas. La diferencia entre las curvas obtenidas para la muestra tratada a 643 K y la tratada a 700 K es menor al tamaño de los símbolos.

mentales con las predicciones teóricas, tanto las curvas experimentales como las simuladas a partir de Monte-Carlo fueron normalizadas a sus valores a temperatura ambiente (290 K). En esta figura se puede observar el muy buen acuerdo entre las curvas experimentales (para muestras tratadas) y las simuladas (usando los J_{BB}^i obtenidos para ZFO prístina), lo cual muestra que los cálculos reproducen muy bien la contribución intrínseca de CW determinada experimentalmente.

En conclusión las simulaciones Monte-Carlo, realizadas a partir de las constantes de acoplamiento J_{BB}^i determinadas a partir de los cálculos *ab initio* y un modelo clásico de espines, permite describir muy bien las curvas de susceptibilidad de muestras de ZFO con un bajo grado de inversión catiónica y baja concentración de vacancias de oxígeno, dando sustento a los estudios presentados en esta Tesis, y descartando los resultados reportados en la literatura que afirman que θ_{CW} es positiva para ZFO prístina (estructura normal y sin defectos).

6.7. Referencias.

- [Brown, 1987] F. R. Brown and T. J. Woch. Phys. Rev. Lett. 58, 2394 (1987).
- [Cheng, 2008] Ching Cheng. Phys. Rev. B 78, 132403 (2008).
- [Creutz, 1987] M. Creutz. Phys. Rev. D 36, 515 (1987).
- [De Grave, 1976] E. De Grave, C. Dauwe, A. Govaert and J. De Sitter. Phys. Status Solid B 73, 527–532 (1976).
- [Dirac, 1926] Paul Dirac. “*On the Theory of Quantum Mechanics*”. Proc. Roy. Soc. London A 112. p. 661-677 (1926).
- [Dormann, 1990] J. L. Dormann, M. Nogues. J. Phys.: Condens. Matter 2 (1990), 1223.
- [Fischer, 2009] G. Fischer, M. Däne, A. Ernst, P. Bruno, M. Lüders, Z. Szotek, W. Temmerman and W. Hergert. Phys. Rev. B 80, 014408 (2009).
- [Garcia, 2002] J. Garcia-Adeva and D. L. Huber. Phys. Rev. B 65, 184418, 2002.
- [Hakim, 2011] Hakim, M. A.; Manjurul Haque, M.; Huq, M.; and Nordblad, P. Physical B 2011, 406, 48–51.

- [Heisenberg, 1928] Heisenberg, W. “*Zur Theorie des Ferromagnetismus*”. Zeitschrift für Physik 49 (9), p. 619-636 (1928).
- [Ising, 1925] Ising, E. “*Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus*”. Zeitschrift für Physik, Bd. 31, S. 253-258 (1925).
- [Kamazawa, 1999] K. Kamazawa, Y. Tsunoda, K. Odaka, and K. Kolin, J. Phys. Chem. Solids 60, 1261, 1999.
- [Kamazawa, 2003] Kamazawa, K.; Tsunoda, Y.; Kadowaki, H. and Kohn, K. Phys. Rev. B 2003, 68, 024412.
- [Landau, 2009] D. Landau and K. Binder. “*A Guide to Monte-Carlo Simulations in Statistical Physics*”. 3rd Edition, Cambridge University Press (2009).
- [Melo, 2016] J. Melo Quintero, K. L. Salcedo Rodríguez, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, S. J. Stewart, C. E. Rodríguez Torres and L. A. Errico. Hyperfine Interact, 237:63 (2016), 1-7.
- [Moessner, 1998] R. Moessner and J. T. Chalker. Phys. Rev. Lett. 80, 2929, 1998.
- [Pandey, 2015] Pandey, B.; Litterst, F. J. and Baggio-Saitovitch, E. M. J. Magn. Magn. Mater. 2015 385, 412–417.
- [Reimers, 1991] J. N. Reimers, A. J. Berlinsky and A.-C. Shi. Phys. Rev. B 43, 865, 1991.
- [Reimers, 1992] J. N. Reimers. Phys. Rev. B 45, 7287, 1992.
- [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, R. Phys. Rev. B 1996, 53, 9143-9151.
- [Srivastava, 1979] C. M. Srivastava, G. Srinivasan and N. G. Nanadikar. Phys. Rev. B 19, 499 (1979).
- [Tomiyazu, 2011] Tomiyazu, K. and Kamazawa, K. J. Phys. Soc. Jpn. 2011, 80, SB024-1 SB024-3.
- [Usa, 2004] Usa, T.; Kamazawa, K.; Sekiya, H.; Nakamura, S.; Tsunoda, Y.; Kohn, K.; and Tanaka, M. J. Phys. Soc. Jpn. 2004, 73, 2834–2840.
- [Westrum, 1957] E. F. Westrum, Jr. and D. M. Grimes. J. Phys. Chem. Solids 3, 44 (1957).
- [Yamada, 2002] Yamada, Y.; Kamazawa, K. and Tsunoda, Y. Phys. Rev. B 2002, 66, 064401.
- [Zuo, 2005] Xu Zuo, Yongxue He and Aria Yang, Barbiellini Bernardo, Vincent G., Harris and Carmine Vittoria. Journal Of Applied Physics 97, 10F104 (2005).

Capítulo 7. Conclusiones

A fin de entender en profundidad las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del estado fundamental de ZFO, en este trabajo de Tesis se realizó un estudio mediante cálculos *ab initio* de ZFO tanto prístina (normal y sin defectos) como con defectos (vacancias de oxígeno e inversión catiónica). Los cálculos se realizaron mediante el método *Full Potential Augmented Plane Waves* (ondas planas aumentadas y linealizadas a potencial completo, FP-LAPW por sus siglas en inglés), el cual es uno de los métodos más confiables y precisos para la determinación de la estructura electrónica de sólidos.

Para este estudio, se emplearon diferentes aproximaciones para el término de correlación e intercambio, discutiéndose en detalle la validez de cada una de ellas. En primera instancia se realizaron cálculos LSDA y GGA. Ambas aproximaciones fallan en la predicción de diferentes propiedades de ZFO, tales como el parámetro de red, el gap de energía, los momentos magnéticos y los parámetros hiperfinos en los sitios Fe de la estructura prístina. Por esto se tuvo que emplear, para una correcta descripción de la estructura electrónica de ZFO, aproximaciones “más allá” de LSDA/GGA. En este caso, se trabajó en el marco de las aproximaciones LSDA+ U y GGA+ U en el esquema “*Self-interaction correction*” (SIC). En este modelo, la correlación, no tenida en cuenta en LSDA y GGA, es “reintroducida” con un término de Hubbard U en el Hamiltoniano. Este parámetro U se aplicó a los niveles $3d$ del Fe (la inclusión del parámetro U para los niveles $3d$ del Zn no produce cambios significativos en los resultados). A fin de evitar una elección arbitraria del parámetro externo U se estudiaron varios óxidos de Fe en función de U , eligiéndose aquel que mejor reproduce las interacciones hiperfinas en los sitios Fe, siendo este de $U=5$ eV. Para este valor de U , los cálculos predicen correctamente el momento magnético y los gaps de dicho conjunto de óxidos de Fe. Por lo tanto, este valor de U fue “transferido” al sistema ZFO.

Para el caso de ZFO prístina se consideraron diferentes configuraciones de espín (ferromagnética, varias antiferromagnéticas y ferrimagnéticas), teniendo en cuenta en todos los casos que se trate de estructuras de equilibrio (fuerzas sobre todos los átomos menores a un valor mínimo de tolerancia). De la comparación de las energías de cada configuración, se concluyó que la superficie de energía de ZFO prístina es muy compleja,

caracterizada por mínimos locales separados por barreras de potencial muy pequeñas, del orden de $K_B T_F$, resultado que sugiere una frustración magnética y un comportamiento tipo vidrio de espín para este sistema. Un segundo resultado es que las soluciones antiferromagnéticas son las de mínima energía. 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 aquí, 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. El estudio de las configuraciones magnéticas caracterizadas por agrupamientos de más de dos espines con la misma orientación (con la condición de que el sistema resultante sea antiferromagnético) puede ser de gran interés. Resultados preliminares, obtenidos considerando una súper-celda de 112 átomos, confirman que las configuraciones con grupos de más de dos átomos de Fe con alineaciones de espín paralelas tienen energías ligeramente inferiores (o al menos la misma energía, dentro de los errores de convergencia) que la configuración AF2.

Este resultado obtenido para las configuraciones de menor energía está de acuerdo con modelos que proponen que el estado fundamental de ZFO se puede describir como uno formado por moléculas de espín. Una molécula de espín se refiere a espines auto-organizados en una forma geométrica, tal como en una molécula atómica. Aquí, la correlación intra-molecular entre los espines que forman la molécula es mucho menor que la correlación inter-molecular [Yamada, 2002; Tomiyazu, 2011].

Para las soluciones de menor energía, los valores del parámetro de red, ancho de la banda prohibida del semiconductor, y momento magnético están en un excelente acuerdo con los reportados en la literatura (para el caso de la aproximación GGA+ U). Del estudio teórico fue posible interpretar por primera vez las dos interacciones hiperfinas obtenidas en experimentos Mössbauer realizados a 4.2 K. En base a los resultados, se asoció una de las interacciones a configuraciones antiferromagnéticas y la otra a la configuración ferromagnética de ZFO. Este resultado está en acuerdo con la existencia de dos órdenes magnéticos observados por difracción de neutrones en la ferrita de Zn por debajo de 10.5 K.

Para el caso de ZFO con vacancias de oxígeno (ZFO reducida), se encontró que la presencia de las mismas favorece la aparición de soluciones ferrimagnéticas. En efecto, en

este caso se encontró que cuando un Fe primer vecino al sitio de vacancia invierte su espín (solución ferrimagnética con un momento magnético neto de $10.0 \mu_B$), 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. Para ZFO reducida se estudió también como dependen el ancho de la banda prohibida, el parámetro de red, los momentos magnéticos y los parámetros hiperfinos de la presencia de vacancias de oxígeno. En este último caso, los cálculos predicen que el efecto que tienen las vacancias de oxígeno en las propiedades hiperfinas de ZFO es el de aumentar los valores medios del IS y del QS , y reducir el valor medio de B_{HF} . Estas predicciones están en excelente acuerdo con resultados experimentales obtenidos en muestras de ZFO tratadas en vacío para generar vacancias de oxígeno, lo que muestra la capacidad de la combinación teoría-experimento para caracterizar las muestras de ZFO, determinar la presencia de defectos, y correlacionar los mismos con las propiedades (por ejemplo magnéticas) del sistema en estudio.

En cuanto a la inversión, los cálculos muestran que el sistema normal tiene menor energía que el invertido, en perfecto acuerdo con lo reportado en la literatura. Esto no implica que, dependiendo del método de preparación de la muestra o las dimensiones de la misma (nanopartículas, películas delgadas), pueda haber algún grado de inversión en la misma.

Para el caso de inversión parcial se encontró que el sistema de mínima energía es aquel en el cual el Fe localizado en el sitio A conserva el mismo espín (en magnitud y orientación) que el que tenía en el sitio B , mientras que el Zn en el sitio B no se polariza. Para el caso de la inversión total se encontró que el sistema de menor energía corresponde al caso en el cual los Fe de igual orientación de espín ocupan los sitios A de la estructura. Nuevamente, los Fe en sitios A presentan un espín de igual magnitud que los Fe en sitios B , pero con orientación relativa antiparalela entre sitios A y B .

Los cálculos *ab initio* predicen que, independientemente de la configuración magnética, el sistema parcialmente invertido y el invertido siguen siendo semiconductores, pero el gap se reduce con respecto al sistema normal. Sin embargo, no existe en la actualidad una evidencia experimental sobre esta reducción del gap, por lo que sería

interesante hacer un estudio del gap de energía en función del grado de inversión de diferentes muestras de ZFO. Se estudió además como la inversión afecta al volumen de equilibrio, los momentos magnéticos y las interacciones hiperfinas en sitios Fe. En este último caso, nuevamente las predicciones *ab initio* se compararon con los resultados de experimentos Mössbauer propios y de la literatura, los cuales fueron obtenidos en muestras crecidas en diferentes condiciones, lo cual permitió identificar bajo qué condiciones se favorece la inversión catiónica.

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 cambiar su espín de negativo a positivo. 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.

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*), el primer resultado que surge es que la presencia de vacancias de oxígeno disminuye la energía necesaria para producir una inversión. En cuanto al ordenamiento magnético, lo que predicen los cálculos es que la solución de menor energía corresponde al caso en el 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*. Esta configuración se trata entonces de un estado ferrimagnético con momento magnético neto de $20.0 \mu_B$ por celda unidad. Claramente los defectos inducen entonces la aparición de comportamiento ferrimagnético. En este esquema, las vacancias favorecen la inversión catiónica y, en presencia de inversión, las soluciones ferrimagnéticas son las de menor energía.

Finalmente, y a fin de profundizar la comprensión de las interacciones entre átomos de Fe de la estructura, se aplicó un modelo de espines clásicos de Heisenberg tanto a ZFO prístina como con defectos. En el marco de este modelo se obtuvieron las constantes de intercambio J^i hasta quintos vecinos. Aquí, para obtener valores de J^i de tal forma de evitar que la elección (arbitraria) de configuraciones magnéticas arroje un resultado “biasado”, y

que del mismo se obtengan conclusiones con muy poco sustento, se optó por plantear muchas configuraciones magnéticas y resolver el conjunto mediante un procedimiento de cuadrados mínimos. Este procedimiento fue implementado en el marco de esta Tesis, el cual permitió obtener valores de J^i confiables.

En el caso de la estructura prístina se ha encontrado que todas las constantes de acoplamiento hasta quintos vecinos son antiferromagnéticas y sus valores están en el orden del meV o menos, en perfecto acuerdo con el débil acoplamiento que presenta la ferrita de Zn normal. Además, J_{BB}^1 y J_{BB}^3 tienen magnitudes similares (del orden de 2 meV), mientras que J_{BB}^2 y J_{BB}^4 son de un orden de magnitud menores (J_{BB}^5 es despreciable). Esta relación entre los J_{BB}^i permite predecir (en el marco de un modelo de campo medio) que el sistema no va a presentar orden magnético de largo alcance aún a muy bajas temperaturas, y el sistema permanece magnéticamente desordenado hasta 0 K.

Como otra aplicación, los valores obtenidos de las constantes de acoplamiento fueron empleados como datos de entrada en un modelo Monte-Carlo para simular las curvas de susceptibilidad magnética de ZFO. Las curvas predichas por los cálculos Monte-Carlo y *ab initio* reproducen correctamente las características principales de las curvas de susceptibilidad experimentales: un pico con un máximo a 10.5 K, un comportamiento asintótico tipo Curie-Weiss a altas temperaturas, y una temperatura de Néel (obtenida a partir del cálculo de la capacidad calórica) de 9.3 K, en excelente acuerdo con lo reportado en la literatura (9.5 K). A partir de la curva χ^{-1} predicha por los cálculos Monte-Carlo y *ab initio* se determinó una temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}) negativa. Este resultado, contrario al reportado en la literatura, ha sugerido una reinterpretación de los ajustes realizados a los datos experimentales. Al realizar un análisis que incluye componentes magnéticas adicionales a la de Curie-Weiss, se obtiene que θ_{CW} es negativa. Nuevamente, estos resultados muestran claramente que la combinación experimento-teoría realista es fundamental para estudiar este tipo de sistemas y obtener conclusiones bien fundamentadas.

En el caso de defectos estructurales, al generar una vacancia de oxígeno en ZFO, el único cambio es que J_{BB}^2 pasa de antiferromagnético a ferromagnético. En el caso del sistema con inversión, J_{AB}^1 (interacción entre átomos de Fe en sitios A y átomos de Fe en sitios B) es mucho mayor (módulo del orden de 100 meV) que la interacción J_{BB}^i antes descrita. La interacción a primeros vecinos ahora se predice del tipo ferromagnética,

mientras que a largas distancias (J_{AB}^2) es antiferromagnética y dominante. A partir de esto resulta evidente que no se puede considerar en el estudio interacciones sólo a primeros y segundos vecinos. Finalmente, este resultado también permite entender por qué nanopartículas de ZFO presentan una temperatura de orden más alta (del orden de 300 K). Esto se debe a que en la superficie de la nanopartícula se favorece la inversión, lo que hace que aparezcan interacciones del tipo $A-B$, mucho más intensas que las $B-B$, con lo cual aumenta la temperatura de orden. Para completar este modelo, se están realizando estudios de la superficie (001) del ZFO y como depende la inversión de la distancia a la superficie. Los primeros resultados de este estudio muestran que, en efecto, la superficie (en forma similar a las vacancias de oxígeno) favorece la inversión catiónica.

En conclusión, en esta Tesis se realizó un estudio profundo de la ferrita de Zn mediante métodos de primeros principios con un fuerte apoyo en resultados experimentales. A partir de estos cálculos, más la aplicación de un modelo clásico de Heisenberg para los espines, se ha podido presentar un modelo para el estado fundamental de este sistema. Así mismo, se ha podido estudiar como depende tanto este estado fundamental y diferentes propiedades estructurales y electrónicas del sistema con los defectos (vacancias de oxígeno, inversión).

Más allá del caso particular del sistema ZFO, esta Tesis presenta una metodología (avalada por los resultados experimentales) para tratar estos óxidos complejos. El siguiente paso es estudiar otras ferritas (ya se ha concluido el estudio de TiFe_2O_4 y se ha comenzado el estudio de MgFe_2O_4), y avanzar hacia el estudio teórico-experimental de superficies (en curso), interfaces y heteroestructuras.

7.1 Referencias.

[Tomiyazu, 2011] K. Tomiyazu and K. Kamazawa, J. Phys. Soc. Jpn. 2011, 80, SB024-1 SB024-3.

[Yamada, 2002] Yamada, Y.; Kamazawa, K.; Tsunoda, Y. Phys. Rev. B 2002, 66, 064401.

Apéndice. Espectroscopía Mössbauer.

A.1. Fundamentos.

El fenómeno de absorción o emisión de fotones γ sin pérdida de energía debida al retroceso del núcleo y sin ensanchamiento térmico fue descubierto por R. Mössbauer en el año 1957 [Mössbauer, 1958].

Este fenómeno ha tenido una amplia aplicación en diferentes ramas de la Física y la Química. La principal aplicación del efecto Mössbauer aparece por su capacidad para detectar pequeñas variaciones en la energía de interacción entre el núcleo y electrones extra-nucleares.

El efecto Mössbauer ha sido observado en 88 transiciones γ en 72 isótopos de 42 elementos diferentes. Aunque en teoría el efecto Mössbauer se presenta para todas las transiciones γ de un estado excitado al fundamental, no en todos los casos es observable. Como se verá más adelante, existen varios criterios para que un cierto isótopo pueda ser empleado como fuente Mössbauer. Entre los empleados se puede citar Fe, Sn, Au, Te, Sb, Y, Xe, Eu, Np y en menor grado Ni, Ru, W e Ir.

Para entender el efecto Mössbauer, sus bases físicas y la importancia de la emisión de rayos γ sin retroceso, se deben considerar el efecto de varios factores:

- I) Ancho de línea natural.
- II) Retroceso atómico y ensanchamiento térmico.
- III) Energía y momento transferido a la red.
- IV) Fracción libre de retroceso y factor de Debye-Waller.
- V) Sección eficaz de absorción resonante.

A.2. Ancho de Línea Natural.

Una de las influencias más importantes en los espectros γ es la vida media del estado excitado. Las incertezas en tiempo y energía están relacionadas con la constante de Planck $\hbar$ a través del principio de incerteza de Heisenberg:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \tag{A.1}$$

El estado fundamental tiene una vida media infinita, y por lo tanto, la incerteza en la energía es cero. Sin embargo, el estado excitado tiene una vida media τ , que puede ser menor a los μs , por lo tanto se tiene un ancho de banda en energía de los rayos γ emitidos de un ancho Γ a la altura media dado por:

$$\Gamma \tau = \hbar \quad (\text{A.2})$$

Es posible demostrar que el espectro de energías de los rayos γ emitidos tiene una distribución lorentziana dada por:

$$I(E) = \frac{\gamma / (2\pi)}{(E - E_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (\text{A.3})$$

Esta expresión se esquematiza en la figura A.1.

Figura A.1. Distribución de intensidad y de energía de la radiación γ emitida en un decaimiento nuclear.

Para el caso de la fuente Mössbauer más empleada, el ^{57}Fe , la energía de la transición es de 14.4 keV y la vida media del estado excitado es de 1.41×10^{-7} s, por lo tanto el ancho de línea Γ es de 4.7×10^{-9} eV (0.23 mm/s en la terminología Mössbauer). Como se verá, con esta técnica es posible medir energías con una precisión dada por el ancho de línea natural.

A.3. Energética del Retroceso de un Átomo Libre y Ensanchamiento Térmico.

Sea un átomo aislado que emite un energía media dada por $E = E_E - E_F$, siendo E_E y E_F son las energías de los estados excitado y fundamental respectivamente. Sin pérdida de generalidad, y a fin de simplificar el problema, se puede considerar el caso unidimensional. Supóngase entonces un núcleo de masa M que se mueve con una velocidad inicial V_X emite un fotón con energía E_γ . Inicialmente, la energía del núcleo será $E + \frac{1}{2}MV_X^2$. Después de la emisión, el fotón tendrá una energía E_γ , mientras que el núcleo se moverá con una velocidad dada por $V_X + V$ (V es la velocidad de retroceso, con dirección opuesta a V_X). Por conservación de la energía se tendrá entonces:

$$E + \frac{1}{2}MV_X^2 = E_\gamma + \frac{1}{2}M(V_X + V)^2 \quad (\text{A.4})$$

La diferencia entre la energía de la transición nuclear (E) y la energía del rayo γ (E_γ) es:

$$\delta E = E - E_\gamma = \frac{1}{2}MV^2 + M V V_X = E_R + E_D \quad (\text{A.5})$$

Se puede ver claramente de la ecuación A.5 que la energía del rayo γ es diferente a la separación entre los niveles. Esta diferencia depende de dos términos: Un término que depende de la energía cinética de retroceso ($E_R = \frac{1}{2}MV^2$), que es independiente de la velocidad V_X , y un segundo término ($E_D = M V V_X$) proporcional a la velocidad del núcleo V_X , que no es más que un corrimiento Doppler. Este término es conveniente expresarlo en

forma estadística a partir de la energía cinética media traslacional, obteniéndose

$$\bar{E}_D = 2\sqrt{(E_K E_R)}, \text{ con } E_K = \frac{1}{2} K T.$$

Refiriéndose a la ecuación A.5, la distribución de rayos está desplazada un valor E_R y con un ancho igual a $2\bar{E}_D$ (ensanchamiento térmico), ver figura A.2.

Figura A.2. Distribución de energía de rayos γ emitidos en una transición nuclear.

Para el caso particular del rayo γ de 14.4 keV del ^{57}Fe y a una temperatura de 300 K se obtiene $E_r = 1.95 \times 10^{-3}$ eV y $\bar{E}_D \sim 1 \times 10^{-2}$ eV.

Resulta conveniente expresar los valores de E_r y $\bar{E}_D$ en términos de la energía del rayo $\gamma(E_\gamma)$:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (\text{A.6})$$

y similarmente para $\bar{E}_D$:

$$\bar{E}_D = E_\gamma \sqrt{\frac{2E_K}{(Mc^2)}} \quad (\text{A.7})$$

La importancia de E_r y $\bar{E}_D$ en la emisión y absorción de radiación puede ser ahora discutida. La teoría de la emisión establece que la fracción de absorción queda determinada por la superposición entre las distribuciones de energías de excitación y de absorción. En este caso, el rayo γ emitido sufre una pérdida de energía E_r debido al retroceso del núcleo. Es fácil de ver que en el caso del proceso inverso, en el que un rayo γ es reabsorbido por un núcleo, un incremento de energía E_r es necesario, puesto que el rayo γ debe proveer tanto

la energía de excitación como la de retroceso del átomo absorbente ($E + E_r$). Por ejemplo, para el caso de $E_\gamma = 10^4$ eV y una masa de 100 UMA, se encuentra que $E_r = 5.4 \times 10^{-4}$ eV y $\bar{E}_D = 5 \times 10^{-3}$ eV a 300 K. El solapamiento entre emisión y absorción se muestra en la figura A.3 (área sombreada). Esta cantidad es muy pequeña (el gráfico no está en escala).

Figura A.3. Superposición resonante para átomos libres. La resonancia (representada por el área sombreada) es muy pequeña.

Durante mucho tiempo se trató de compensar por diversas técnicas el corrimiento Doppler y la energía de retroceso, a fin de aumentar la superposición de las distribuciones de energías. En el caso de la técnica Mössbauer, la energía de retroceso no es compensada, sino que es directamente eliminada.

A.4. Energía y Momento Transferidos a la Red.

Los enlaces químicos y las energías de red en sólidos son del orden de 1 a 10 eV, valores considerablemente mayores que la energía libre de retroceso E_r . Si el átomo emisor es incapaz de retroceder libremente debido al enlace químico, se debe considerar como masa que retrocede a la del cristal como un todo, no la del átomo emisor. Las ecuaciones de conservación vistas en la sección anterior siguen siendo válidas, pero ahora la masa es la del cristal, la cual contiene al menos 10^{15} átomos. La reducción de E_r en un factor 10^{15} vuelve a esta energía absolutamente despreciable. De la misma manera, a partir de la ecuación A.7, $\bar{E}_D$ también se vuelve despreciable.

El tratamiento anterior es una simplificación, ya que el átomo no está enlazado rígidamente al cristal, sino que tiene un grado de libertad vibracional. En estas circunstancias, sigue siendo válido que el momento de retroceso es transferido al cristal como un todo, puesto que el desplazamiento medio del átomo vibrante con respecto a su

posición se promedia a cero durante la vida del estado excitado, y el único movimiento translacional involucra al cristal completo, y como ya se dijo, este movimiento es absolutamente despreciable. Sin embargo, existe una segunda forma probable de transmitir la energía de retroceso a la red, que es incrementando la energía vibracional de la misma. Este segundo proceso es particularmente importante cuando las energías vibracionales y de retroceso son del mismo orden de magnitud. Los niveles vibracionales en un sólido están cuantizados, por lo tanto sólo se permiten ciertos incrementos de energía. Por esta razón, sólo si la energía de retroceso está muy próxima a uno de estos incrementos permitidos se producirá la transferencia de energía a la red. Si no se da esta condición, la energía se transfiere al cristal como un todo. Se puede ver entonces que la condición necesaria para que se produzca el efecto Mössbauer es que el núcleo que emite el rayo γ esté en un átomo que esté integrado vibracionalmente con la matriz sólida.

La energía vibracional de la red como un todo puede cambiar sólo en cantidades discretas dadas por $0, \pm n\hbar\omega$ (con n entero positivo). Si una fracción f de fotones γ son emitidos sin transferencia de energía a los estados vibracionales de la red (no existen transiciones fonónicas), entonces una fracción $(1-f)$ transferirá un fonón $\hbar\omega$ (despreciando, en primera aproximación, las transiciones de orden mayor). Se ha demostrado que si varios eventos de emisión se toman en cuenta, la energía promedio transferida por evento es exactamente la energía de retroceso del átomo libre. En este modelo simplificado:

$$E_R = (1-f)\hbar\omega \quad (\text{A.8})$$

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar\omega} \quad (\text{A.9})$$

A.5. Fracción Libre de Retroceso y Factor de Debye-Waller.

Se ha visto hasta aquí, en forma cualitativa, que la fracción libre de retroceso (o probabilidad de eventos sin emisión fonónica) depende de tres factores: La energía libre de retroceso, que es proporcional a E_γ^2 , las propiedades del sólido y la temperatura. Se debe calcular ahora la probabilidad de emisión, con cero emisión de fonones, por un núcleo embebido en un sólido. Desde un punto de vista cuantitativo, la probabilidad W de este tipo

de eventos es proporcional al cuadrado de los elementos de matriz que conectan los estados inicial y final:

$$W = A \left| \langle f | H | i \rangle \right|^2 \quad (\text{A.10})$$

donde A es una constante y H es el operador hamiltoniano de interacción, que depende de la interacción del núcleo y de los momentos y espines de las partículas que componen el núcleo. Las fuerzas que actúan dentro del núcleo son de un alcance extremadamente corto, mientras que las de red son de mucho mayor rango. Entonces, el decaimiento nuclear es independiente de los estados vibracionales y viceversa, permitiendo que los elementos de matriz sean separables en dos términos. La parte nuclear es constante, y sólo depende de las propiedades del núcleo particular. Los elementos de matriz se pueden reducir entonces al término de transición entre los estados vibracionales inicial (L_i) y final (L_f). En estas condiciones:

$$W = A \left| \langle L_f | e^{ik \cdot x} | L_i \rangle \right|^2 \quad (\text{A.11})$$

donde $k = p / \hbar$ es el vector de onda del fotón emitido y x las coordenadas del centro de masa del núcleo emisor. Para la emisión con cero fonones los modos de vibración de la red no cambian, y la probabilidad de emisión sin retroceso es:

$$f = \text{const } x \left| \langle L_f | e^{ik \cdot x} | L_i \rangle \right|^2 \quad (\text{A.12})$$

y puesto que L_i está normalizado:

$$f = e^{-k^2 \cdot x^2} \quad (\text{A.13})$$

x es un vector vibracional aleatorio, por lo cual x^2 puede ser reemplazado por $\langle x^2 \rangle$, la componente del valor medio cuadrático de la amplitud vibracional del átomo emisor en la

dirección del rayo γ . Puesto que $k^2 = 4\pi^2 / \lambda^2 = E_\gamma^2 / (\hbar c)^2$, donde λ es la longitud de onda del rayo γ , obtenemos:

$$f = \exp \left(\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right) = \exp \left(\frac{-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2} \right) \quad (\text{A.14})$$

La ecuación A.14 muestra que la probabilidad de emisión de cero fonones decrece exponencialmente con el cuadrado de la energía del rayo γ . Esto pone una cota superior a los valores de E_γ . La mayor energía de transición para la cual ha sido medido el efecto Mössbauer es 155 keV (^{188}Os). La ecuación A.14 también muestra que f se incrementa exponencialmente con el decrecimiento de $\langle x^2 \rangle$, el cual depende a su vez de la fuerza del enlace químico y la temperatura. Esta es la razón por la cual el efecto Mössbauer no es observable en los gases y líquidos no viscosos. Un estudio de la dependencia con la temperatura de la fracción libre de retroceso permite estudiar la dinámica de red de cristales.

Para seguir adelante con el estudio, es necesario utilizar algún modelo para los modos vibracionales de la red. Si empleamos el modelo de Debye, se obtiene que f viene dada por:

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{xdx}{e^x - 1} x \right\} \right] \quad (\text{A.15})$$

donde θ_D es la temperatura de Debye. Esta ecuación se suele escribir como $f = e^{-2W}$. El factor W se lo conoce como factor de *Debye-Waller*. A bajas temperaturas ($T \ll \theta_D$), la ecuación A.15 se reduce a:

$$f = \exp \left[\frac{-E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\} \right] \quad T \ll \theta_D \quad (\text{A.16})$$

Mientras que en límite de altas temperaturas:

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R T}{K\theta_D^2}\right] \quad T \gg \frac{1}{2}\theta_D \quad (\text{A.17})$$

De la ecuación A.16 se ve que f es proporcional a T para altas temperaturas. La experiencia muestra que experimentalmente no siempre se observa este caso debido a efectos de anarmonicidad en las vibraciones de la red.

A.6. Sección Eficaz de Absorción Resonante.

Se ha descrito hasta aquí el mecanismo por el cual un rayo γ puede ser emitido sin retroceso del núcleo emisor. Los mismos argumentos pueden ser aplicados a la reabsorción resonante. Puesto que en los experimentos Mössbauer se “utiliza” la emisión sin retroceso de un rayo γ por una fuente radioactiva, seguido por la reabsorción resonante por un absorbente no activo, se considerará este proceso en detalle.

La probabilidad de absorción sin retroceso por una fuente radioactiva está dada por f_s . Esta radiación presenta un ancho a mitad de altura espectral dado por Γ_s y una distribución lorentziana de energías alrededor de E_γ dada por:

$$N(E) dE = \frac{f_s \Gamma_s}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma_s / 2)^2} \quad (\text{A.18})$$

Esta distribución se grafica en la figura A.4.

Figura A.4. Distribución de energía lorentziana de una fuente radioactiva para absorción sin retroceso.

Similarmente, la sección eficaz de absorción $\sigma(E)$ puede expresarse como:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma_s / 2)^2}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma_s / 2)^2} \quad (\text{A.19})$$

donde σ_0 es la sección eficaz efectiva, dada por:

$$\sigma_0 = \frac{2,446 \times 10^{-15}}{(E_\gamma \text{ KeV})^2} \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (\text{A.20})$$

donde I_e e I_g son los espines de los estados excitados y fundamental respectivamente y α el coeficiente de conversión interna para rayos γ de longitud de onda λ . La ecuación A.20 muestra que para tener una alta sección eficaz de absorción, tanto E_γ como α deben tener valores bajos. El proceso de absorción resonante puede ocurrir en competencia con otros procesos de absorción (por ejemplo, absorción fotoeléctrica), y entonces es importante que la sección eficaz de absorción resonante sea mayor que la de otros procesos.

A.7. Forma del Espectro Mössbauer.

En las secciones precedentes se han introducido los conceptos básicos necesarios para comprender el efecto Mössbauer. Se describirá ahora la observación experimental de un espectro Mössbauer. Supongamos una fuente que emite rayos γ con una alta fracción de emisión sin retroceso. Si estos rayos γ pasan a través de un absorbente del mismo material, la transmisión de rayos γ en la dirección del haz será menor que la esperada debido a la absorción resonante y la subsecuente emisión en un ángulo sólido de 4π . Se ha visto en las secciones anteriores que el decrecimiento de la transmisión se debe a la diferencia en los valores relativos de E_γ para la fuente y el absorbente. El valor efectivo E_γ puede ser alterado moviendo la fuente y el absorbente en forma relativa entre sí con una velocidad v , o sea, provocando un corrimiento Doppler “externo” ($\varepsilon = (v/c)E_\gamma$). Si la velocidad Doppler es tal que provoca un valor para la energía del fotón que coincide con E_γ , entonces se tendrá un máximo de absorción y en consecuencia un mínimo de conteo. Para velocidades mayores o menores, la resonancia decrecerá hasta alcanzar un valor cero para velocidades

alejadas de la que define el máximo de resonancia. Esta es la forma básica de un espectro Mössbauer: un gráfico de la transmisión en función de las velocidades relativas entre la fuente y el absorbente (esto es, en función de la energía efectiva de los rayos γ). La línea de absorción es lorentziana en forma y presenta un ancho a la altura media igual a 2Γ (ver figura A.5). Más adelante se retomará la discusión teórica a fin de ver como la forma del espectro puede ser influenciada por el medio que rodea al absorbente.

Figura A.5. Generación de un espectro de absorción Mössbauer (sin influencia de interacciones hiperfinas).

A.8. Fuentes Mössbauer.

Las fuentes Mössbauer deben cumplir las siguientes condiciones:

- I) La transición γ debe conducir al estado fundamental puesto que, por razones prácticas, la absorción puede tener lugar sólo desde el estado fundamental de un isótopo suficientemente estable.
- II) El factor de Debye-Waller no debe ser demasiado pequeño. Las condiciones favorables son bajas temperaturas, baja energía de los rayos γ y alta temperatura de Debye.
- III) La vida del nivel excitado (o nivel Mössbauer) no debe ser demasiado corta. De ocurrir lo contrario, el ancho de línea natural sería demasiado grande, y por lo tanto, la resolución en energías muy pobre.

IV) Las propiedades del isótopo padre (vida media, propiedades químicas y metalúrgicas, etc.) y su facilidad de producción determinan la practicidad de manejo y uso en el laboratorio.

La sonda casi ideal para espectroscopía Mössbauer es el ^{57}Fe (cuyo padre radiactivo es el ^{57}Co). Por otra parte, como el Fe es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, por lo cual el campo de aplicación de la espectroscopía Mössbauer se extiende a diferentes ramas de la ciencia, desde biología hasta la exploración espacial. El ^{57}Co puede ser producido a partir de la reacción nuclear $^{56}\text{Fe}(d, n)^{57}\text{Co}$. El decaimiento del ^{57}Co se produce mayoritariamente (99.8%) por captura electrónica (EC) de la capa K. El hueco resultante en esta capa se llena con un electrón de capas superiores, produciéndose la emisión de un rayo X de 6.4 keV. El esquema de decaimiento de este isótopo se muestra en la figura A.6.

Figura A.6. Esquema de decaimiento del ^{57}Co .

A.9. Interacciones Hiperfinas.

El efecto Mössbauer produce radiación γ con una monocromaticidad de una parte en 10^{12} . Se verá ahora como usar esta extremadamente alta precisión para obtener información estructural, electrónica y magnética del sistema en estudio. Esta información en el sitio donde se encuentra localizada una sonda Mössbauer se logra a través de las

interacciones hiperfinas. Debido a que los anchos de línea son extremadamente pequeños, la probabilidad de que ocurra la absorción resonante es muy sensible a cambios extraordinariamente pequeños de energía. Estos cambios en los niveles nucleares aparecen por interacción de los momentos eléctricos o magnéticos nucleares con los campos extra-nucleares en el sitio donde se encuentra el núcleo-sonda. Estos cambios son muy pequeños, pero comparables a los anchos de línea y, por lo tanto, observables.

La clave del problema radica en el hamiltoniano de interacción total del átomo, que incluye los siguientes términos:

$$H = H_0 + E_0 + M_I + E_2 + \dots \quad (\text{A.21})$$

donde H_0 incluye todos los términos (nucleares o no) excepto las interacciones hiperfinas, E_0 es la interacción monopolar eléctrica (es decir, la coulombiana), M_I es la interacción dipolar magnética y E_2 la interacción cuadrupolar eléctrica. Los términos de orden superior son generalmente despreciables.

Los términos de origen electrostático se obtienen planteando cual es la energía de interacción entre la carga nuclear $\rho_n(\vec{r})$ en el volumen nuclear Ω y el potencial electrostático $V(\vec{r})$ producido por la densidad electrónica que rodea a dicho núcleo:

$$E_e = -e \int_{\Omega} \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\Omega \quad (\text{A.22})$$

Desarrollando en serie de Taylor $V(\vec{r})$ se encuentra que los únicos términos significativos son E_0 y E_2 . El término de origen magnético surge de plantear la energía de interacción entre un campo magnético $\vec{H}$ en la posición del núcleo y el momento magnético dipolar nuclear $\mu = g_n \mu_n I$ que tienen todos los estados nucleares con $I > 0$ (g_n es el factor giromagnético nuclear y μ_n el magnetón de Bohr nuclear):

$$E_m = -\mu \cdot H = -g_n \mu_n I \cdot H \quad (\text{A.23})$$

H_0 no hace más que desplazar el conjunto completo de niveles y por lo tanto su efecto no es observable. La interacción coulombiana eléctrica altera la separación de energía entre

los estados fundamental y excitado del núcleo, causando un corrimiento de la línea de resonancia. Este corrimiento es diferente en distintos compuestos químicos, y por eso se lo conoce como *corrimiento isomérico*, *IS*. Las interacciones cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética generan múltiples líneas espectrales, y en consecuencia brindan una gran cantidad de información.

A.9.1. Interacción Monopolar Eléctrica. Corrimiento Isomérico.

En muchos casos es adecuado considerar al núcleo como una carga puntual que interactúa con la densidad electrónica en su entorno vía el potencial coulombiano. Sin embargo, el núcleo tiene un tamaño finito, y esto debe ser tenido en cuenta cuando se considera la interacción núcleo-densidad electrónica debido a que la función de onda de los electrones s implica una densidad de carga no nula en el interior del volumen nuclear. En una transición γ , es usual que el tamaño nuclear efectivo cambie, alterando la energía de interacción núcleo-densidad electrónica. Este cambio es sólo una pequeña fracción de la energía coulombiana, pero es dependiente del entorno donde se encuentra el núcleo. Si bien este cambio en energías no se puede medir en forma directa, es posible comparar valores a partir de referencias. El rango de cambio observado para los corrimientos isoméricos están en el orden del ancho de línea natural, por lo cual en un espectro Mössbauer la línea de absorción resonante puede estar corrida del cero de velocidades si el entorno del núcleo en la fuente es diferente al del absorbente. Usualmente, el corrimiento isomérico δ se expresa en mm/s, en lugar de unidades de energía, pero se debe recordar que a partir de la ecuación $\delta = (v/c)E_\gamma$, la velocidad representa la energía en una transición Mössbauer.

Se puede demostrar que el *IS* viene dado por:

$$IS = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_B^2 \right] \left[\langle r_0^2 \rangle_e - \langle r_0^2 \rangle_g \right] \quad (\text{A.24})$$

donde A y B hacen referencia al absorbente y la fuente respectivamente. $|\Psi(0)|^2$ es la densidad electrónica dentro del núcleo y $\langle r_0^2 \rangle_g$ y $\langle r_0^2 \rangle_e$ son los valores medios de los radios nucleares en los estados fundamental y excitado respectivamente.

La ecuación A.24 es el producto de un término nuclear y uno extra-nuclear. El primero es constante para una dada transición. Se puede ver a partir de la ecuación A.24 que si la densidad electrónica es conocida, el término nuclear puede ser calculado o viceversa. En la figura A.7 se muestra el corrimiento isomérico y como se refleja en el espectro de absorción.

Figura A.7. Corrimiento isomérico.

A.9.2. Interacción Cuadrupolar Eléctrica.

La interacción cuadrupolar eléctrica tiene su origen en la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo (eQ) y el gradiente de campo eléctrico generado por las distribuciones de cargas no esféricas en la posición del núcleo. Los núcleos con espín $I < 1$ no poseen momento cuadrupolar eléctrico. Para el resto de los núcleos, eQ queda definido por:

$$eQ = \int_{\Omega} \rho_n(\vec{r}) r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\Omega \quad (\text{A.25})$$

donde θ es el ángulo entre el eje de simetría y el vector $\vec{r}$. En general, los enlaces atómicos producen una distribución de carga que no es esféricamente simétrica. Se define al gradiente de campo eléctrico (EFG) como el tensor:

$$E_{ij} = -V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (x_i, x_j = x, y, z) \quad (\text{A.26})$$

donde V es el potencial electrostático. Dado que se cumple la ecuación de Laplace en un sistema de ejes principales (en el cual el tensor EFG es diagonal), $V_{XX}+V_{YY}+V_{ZZ}=0$. Por lo tanto el tensor EFG diagonalizado queda definido por dos parámetros independientes: V_{ZZ} y el parámetro de asimetría η , definido como $\eta=(V_{XX}-V_{YY})/V_{ZZ}$, con la convención $V_{XX}<V_{YY}<V_{ZZ}$ se verifica que $0<\eta<1$ y $V_{ZZ}=eQ$ es la componente mayor del EFG.

Los isótopos Mössbauer más empleados, el ^{57}Fe y el ^{119}Sn , tienen un estado fundamental con $I=1/2$, por lo que sus estados fundamentales no sufren la interacción cuadrupolar. En el caso del estado excitado con $I=3/2$, la existencia de un EFG en la posición del núcleo desdobra el nivel excitado en dos subniveles, los $\pm 3/2$ y $\pm 1/2$ (ver figura A.8). Esto da lugar a la aparición de dos líneas resonantes (ver figura A.8) correspondientes a cada uno de los subniveles mencionados, es decir el espectro es un doblete con componentes de energías:

$$eQ = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (\text{A.27})$$

donde I es el espín nuclear del nivel intermedio (en este caso, $3/2$).

Figura A.8. Desdoblamiento cuadrupolar de la transición Mössbauer del ^{57}Fe .

El hecho que el EFG solamente produzca un doblete hace que para los dos isótopos mencionados no sea posible determinar el signo de la componente V_{ZZ} ni el parámetro de asimetría η en muestras policristalinas. Esto no ocurre para isótopos con transiciones entre estados nucleares con espines mayores a $1/2$, donde a través de las líneas características de

una interacción cuadrupolar se pueden deducir todas las características antes mencionadas del EFG.

A.9.3. Interacción Dipolar Magnética.

La interacción dipolar magnética aparece cuando en el sitio del núcleo (con momento dipolar magnético nuclear μ distinto de cero) existe un campo magnético H que no fluctúa durante el tiempo de vida media del nivel Mössbauer. Cuando existen variaciones muy rápidas, su valor promedia a cero y el espectro Mössbauer no difiere del no perturbado. Para tiempos intermedios se comienza a observar una relajación en el espectro, hasta que para tiempos de fluctuación muy largos (campos independientes del tiempo) se logra la situación estática. Esta propiedad de la espectroscopía Mössbauer permite distinguir entre sustancias que se encuentran en regímenes paramagnéticos de aquellas que están en un estado magnético ordenado. Puesto que el efecto Mössbauer es el resultado de las sumas de las contribuciones individuales de cada átomo, sin requerir una acción cooperativa, es posible aun en sustancias antiferromagnéticas observar la magnetización de diferentes subredes muy claramente.

Los subniveles magnéticos tienen energías dadas por los autovalores:

$$E_m = -g_n \mu_n H m_l \quad (\text{A.28})$$

donde m_l es el número cuántico magnético que representa la componente z del espín nuclear I ($m_l = I, I-1, \dots, -I$). Esta interacción rompe totalmente la degeneración de todos los niveles (ver figura A.9). La separación entre las líneas resulta proporcional al campo H .

Figura A.9. Desdoblamiento de los niveles energéticos del ^{57}Fe en presencia de un campo magnético H .

A.9.4. Interacciones Cuadrupolar y Magnética Combinadas.

El espectro Mössbauer, en el caso de la presencia simultánea de una interacción magnética y una cuadrupolar eléctrica, es difícil de tratar en el caso general, ya que de acuerdo a las intensidades relativas de los términos magnéticos o eléctricos pueden ocurrir casos donde los autovalores de los operadores actuando por separado pueden dejar de ser buenos números cuánticos. Cuando son comparables, los espectros pueden tener formas complejas, pudiendo aparecer todas las transiciones posibles con distintas intensidades. Sin embargo, el más común de los casos es aquel en el que la interacción cuadrupolar eléctrica es mucho menor que la magnética y entonces puede considerarse como perturbación de primer orden sobre el hamiltoniano magnético. Para este caso, las autofunciones siguen siendo buenas autofunciones de la interacción magnética, los niveles de energía siguen cumpliendo con las reglas de selección impuestas por la conservación del impulso angular, y se siguen observando las seis líneas del efecto Zeeman nuclear, solamente desplazadas con relación a las mismas sin perturbar. Los autovalores ahora son:

$$E = -g_n \mu_n H m_l + (-1)^{I m_l + I/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (\text{A.29})$$

A.10. Referencias.

[Mössbauer, 1958] R. Mössbauer, Z. Physik, 151, (1958), 124.

Las referencias de donde se ha recopilado la información para este apéndice son:

1. Frauenfelder, H. and Steffen, R. M. In “*Alpha-, Beta-, And Gamma-Ray Spectroscopy*” (Siegbahn, K., ed.), vol. 2, North-Holland, Amsterdam (1966).
2. N. N. Greenwood and T. C. Gibb, “*Mössbauer Spectroscopy*”, Chapman and Hall Ltd., London, 1971.
3. Gütlich, P.; Bill, E. and Trautwein, A. X.; “*Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*”, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011.

4. R. C. Mercader, “*Fundamentos de la Espectroscopía Mössbauer*”, en “*Caracterización y Estudio de Materiales por Técnicas Nucleares*” (Editores: A. Somoza y A. López García), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 1998.
5. G. Schatz and A. Weidinger, “*Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications*”, Wiley, 1996.

Publicaciones.

La presente Tesis Doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

1- “Experimental and ab initio study of the hyperfine parameters of ZnFe_2O_4 whit defects”.

J. Melo Quintero, K. L. Salcedo Rodríguez, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, S. J. Stewart, C. E. Rodríguez Torres, and L. A. Errico.
Hyperfine Interactions 237, 63 (2016).

2- “Ab initio calculation of structural, electronic and magnetic properties and hyperfine parameters at the Fe sites of pristine ZnFe_2O_4 ”

J.J. Melo Quintero, C.E. Rodríguez Torres, L.A. Errico.
Journal of Alloys and Compounds 741 (2018) 746e755.

3- “On the usual deviation from a Curie-Weiss behaviour of the ZnFe_2O_4 susceptibility: a combined experimental, ab-initio and Monte-Carlo approach.

J. J. Melo Quintero, F. Gómez Albarracín, D. Rosales, K. L Salcedo Rodríguez, G. Pasquevich, P. Mendoza Zéliz, S. Stewart, L. A. Errico, C. Rodríguez Torres.
Enviado a Journal of Condensed Matter (2018).

4- “Electronic, magnetic and hyperfine properties of the TiFe_2O_4 spinel by ab-initio calculations, Mössbauer Spectroscopy and X-ray absorption techniques.”

A. M. Mudarra Navarro, A. V. Gil Rebaza, J. J. Melo Quintero, K. L. Salcedor, M. Wiesmann, C. E. Rodríguez Torres, L. Errico.
En preparación.

5- “The role of defects on the magnetic response and structural, electronic and hyperfine properties of ZFO”.

J.J. Melo Quintero, C.E. Rodríguez Torres, L.A. Errico.
En preparación.

Esta Tesis Doctoral también dio lugar a las siguientes comunicaciones a congresos (se subraya al expositor):

1- “Estudio de primeros principios del ordenamiento magnético y de propiedades electrónico e hiperfinas de la ferrita ZnFe_2O_4 ”.

Jhon J. Melo Quintero, C. E. Rodríguez Torres, L. A. Errico.

98° Reunión de la Asociación Física Argentina, Bariloche, Argentina, Septiembre de 2013.

2- “Estudio de primeros principios de propiedades hiperfinas de las ferritas ZnFe_2O_4 y $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Cd}_x\text{O}_4$ ”.

Jhon J. Melo Quintero, C. E. Rodríguez Torres, M. Rentería, E. Peltzer y Blancá, L. A. Errico.

99° Reunión de la Asociación Física Argentina, Tandil, Argentina, Septiembre de 2014.

3- “Influence of oxygen vacancies on the magnetic properties of ZnFe_2O_4 ”.

K. L. Salcedo Rodríguez, M. Hoffmann, J. Melo Quintero, G. Pasquevich, P. Mendoza Zelis, L. A. Errico, S. Stewart, W Hergert, C. Rodríguez Torres.

79. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung (79a Reunión Anual de la Sociedad Alemana de Física- por sus siglas en alemán: DPG- y DPG Primavera), 15 - 20 de Marzo 2015, Technische Universität Berlin, Berlin, Alemania.

4- “Ab initio and Mössbauer study of the electronic structure and the hyperfine parameters of ZnFe_2O_4 systems”.

J. Melo Quintero, K. L. Salcedo Rodríguez, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, S. J. Stewart, C. E. Rodríguez Torres, and L. A. Errico.

International Conference on Applications of Mössbauer Effects, ICAME 2015, Hamburgo, 13-18 de septiembre de 2015.

5- “Parámetros hiperfinos de ZnFe_2O_4 normal, invertida y con vacancia. Relación con la estructura magnética. Un estudio experimental y de primeros principios”.

J. J. Melo Quintero, S. J. Stewart, C. E. Rodríguez Torres, L. A. Errico.

100° Reunión de la Asociación Física Argentina, Merlo, San Luis. 22-25 de Septiembre de 2015.

6- “Influencia de las vacancias de oxígeno en las propiedades magnéticas de polvos masivos de ZnFe_2O_4 ”.

K. L. Salcedo Rodríguez, J. Melo Quintero, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, S. J. Stewart¹, C. E. Rodríguez Torres, and L. A. Errico.

Conferencia “Sólidos ‘15”, La Plata, Argentina, Noviembre de 2015.

7- “Estructura magnética de equilibrio de la ferrita de Zn: estudio mediante cálculos *ab initio* y simulaciones Montecarlo”.

J. J. Melo Quintero, F. Albarracín, D. Rosales, L. Errico, C. Rodríguez Torres.

101° Reunión de la Asociación Física Argentina, Tucumán, 4-7 de Octubre de 2016.

Trabajo seleccionado para presentación en forma oral en la División Materia Condensada.

8- “Gradiente de campo eléctrico (GCE) en metales y aisladores. Determinación de la barra de error en cálculos DFT”.

L. Errico, K. Lejaeghere, S. Mishra, V. Fernandez, J. J. Melo Quintero, A. Gil Rebaza, G. Darriba, S. Cottenier.

101° Reunión de la Asociación Física Argentina, Tucumán, 4-7 de Octubre de 2016.

9- “Estudio del orden magnético de la ferrita de Zn utilizando cálculos *ab initio* y simulaciones de Monte Carlo”.

J. J. Melo Quintero, F. A. Gómez Albarracín, D. Rosales, L. A. Errico, C. E. Rodriguez Torres.

XV Congreso Regional de Física Estadística y Aplicaciones a la Materia Condensada (XV TREFEMAC 2017). Santa Rosa, La Pampa. 3-5 de Mayo de 2017.

10- “Orden magnético en la ferrita de Zn. Una respuesta a partir de métodos de primeros principios, un modelo de espines clásico y simulaciones Montecarlo”.

J. J. Melo Quintero, D. Rosales, F. Gómez Albarracín, M. Matera, C. Rodríguez Torres, L. A. Errico.

102° Reunión de la Asociación Física Argentina, La Plata, 26-29 de Octubre de 2017.
Seleccionado para presentación en forma oral en la División Materia Condensada.

11- “Estudio de las propiedades estructurales y estructura electrónica de la espinela TiFe_2O_4 : Cálculos *ab-initio* y XANES”.

A. M. Mudarra Navarro, A. V. Gil Rebaza, K. L. Salcedo Rodríguez, J. J. Melo Quintero, C. Rodríguez Torres, L. A. Errico.

102° Reunión de la Asociación Física Argentina, La Plata, 26-29 de Octubre de 2017.

12- “Estructura magnética de equilibrio en ZnFe_2O_4 : un sistema con frustración geométrica 3D o un antiferromagneto con orden de largo alcance?”.

C. Rodríguez Torres, J. J. Melo Quintero, F. Gómez Albarracín, D. Rosales, K. L. Salcedo Rodríguez, G. Pasquevich, P. Mendoza Zéliz, S. Stewart, L. A. Errico.

Conferencia Sólidos 2017, Bahía Blanca, 22-24 de Noviembre de 2017.

Conferencia invitada.

13- “Estudio estructural de la superficie ZnFe_2O_4 (001) usando cálculos *ab-initio*”.

K. L. Salcedo Rodríguez, J. J. Melo Quintero, A. V. Gil Rebaza, Ca E. Rodríguez Torres, R. Faccio, L. A. Errico.

Conferencia Sólidos 2017, Bahía Blanca, 22-24 de Noviembre de 2017.

Agradecimientos.

Después de cinco años de trabajo y estudio, con algunos momentos difíciles, he llegado al final de esta etapa de formación, y para finalizar quiero agradecer en primer lugar a Dios por permitirme llegar a la culminación de mi carrera, y a las siguientes instituciones y personas que permitieron de alguna u otra forma llegar al éxito de este trabajo:

Al CONICET, por su financiamiento que hizo posible el desarrollo de este trabajo a través del programa de Becas Latinoamericanas.

Al IFLP y al Departamento de Física, incluyendo al personal de apoyo y administrativo, por proporcionar el lugar de trabajo, las herramientas, el aprendizaje académico, y por brindarme su colaboración para llevar a cabo este trabajo.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por la financiación del proyecto PICT2013-2616.

Al Dr. Mario Rentería por integrarme en el proyecto PIP0002-CONICET bajo su dirección.

Al grupo de la Dra. Claudia Rodríguez T., por su colaboración con el desarrollo experimental presentado en este trabajo.

Al grupo de Nuevos Materiales Magnéticos, dirigido por el Dr. Francisco Sanchez, quienes me brindaron su apoyo profesional y personal, y además permitieron en algunas ocasiones integrarme en su grupo.

Al Dr. Diego Rosales y a la Dra. Flavia Albarracín, por su colaboración con los cálculos Monte-Carlo presentados en el Capítulo 6.

Al Dr. Mauricio Matera, por su colaboración con el método de cuadrados mínimos utilizado para los cálculos presentados en el Capítulo 6.

A los Profesores Dra. Laura C. Damonte, Dr. Eitel Peltzer y Blancá y Dr. Ricardo Faccio, por haber aceptado ser jurados de esta Tesis.

A mi director, Dr. Leonardo Errico, por estar siempre dispuesto a ayudarme, y por la forma de transmitirme sus conocimientos, tanto académicos como personales. Por todos los buenos momentos, por su apoyo en los instantes difíciles, por brindarme la formación profesional, y por el tiempo que dedicó para poder alcanzar la terminación de este trabajo.

A mis padres y a mis hermanos por su acompañamiento y apoyo en todo momento, especialmente a mi madre María Amparo Quintero C. por brindarme su ayuda, amor, paciencia y motivación.

A mis amigos Diego Coral C., Guillermo Muñoz M., Gabriel Rios V., Indira Vergara Q., entre otros, por darme ánimo y apoyo necesario para superar aquellos momentos difíciles.

A mi amiga Diana Arrieta G. por todos los buenos momentos, por brindarme su apoyo en los instantes difíciles, por su compañía, y muchas otras cosas más.

A la Familia Gil-Mudarra, Juan Manuel Orozco H., Karen Lizeth Salcedo R., Odín Vázquez R., y a toda la Comunidad Latinoamericana por todos los momentos agradables que me brindaron.

A todos aquellos compañeros de trabajo y de oficina con los que compartí charlas agradables, tasas de café, y en general buenos momentos.

Finalmente, quiero agradecer a todas las personas que me encontré durante estos años y que me faltó nombrar, las cuales de alguna forma también hicieron parte de mi formación personal y profesional.