



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Síntesis y estudio de propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas y electrónicas de óxidos cuaternarios de tipo perovskita

Jerónimo Aicardo Grisales Cerón

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2019

Síntesis y estudio de propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas y electrónicas de óxidos cuaternarios de tipo perovskita

Jerónimo Aicardo Grisales Cerón

Tesis o trabajo de grado presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Física

Director:

Ph.D. David Arsenio Landínez Téllez

Línea de Investigación:

Física de Materiales y Materia Condensada

Grupo de Investigación:

Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2019

*Dedicado a
mi madre*

“There’s plenty of room at the bottom.”
Richard Feynman

Agradecimientos

Para aprender a hacer investigación científica hay que rodearse de verdaderos investigadores. El profesor Jairo Arbey Rodríguez Martínez con su amplio conocimiento de la materia condensada y en especial de la teoría del funcional de la densidad (DFT) me enseñó que el estudio teórico de las estructuras cristalinas puede conducir a interesantes descubrimientos en el campo experimental, por esa razón le agradezco su ejemplo como buen físico. Hay características que construyen a un buen experimentalista y unas de ellas son la pasión y alegría por la física, por tal motivo, agradezco al profesor Jairo Roa Rojas, por compartir su vasto saber de las perovskitas y sus propiedades magnéticas. Al profesor David Arsenio Landínez Téllez le agradezco sus aportes en el ámbito de la cristalografía, porque a causa de su dedicación y paciencia en los seminarios pude ver la belleza de esa rama de la física. También agradezco a Diana Saavedra y a Javier Cuervo, compañeros de investigación, por ayudarme con mis falencias. Finalmente, pero no menos importantes, agradezco a mi padre Miguel y a mi hermano Sandino por su apoyo incondicional para finalizar esta maestría.

Resumen

Se presenta un estudio experimental y teórico cuidadoso del material de tipo perovskita doble Ba_2YSbO_6 . Los resultados muestran que este óxido de antimoniato a base de itrio cristaliza en una estructura cúbica, grupo espacial Fm-3m (# 225), con evidencia del ordenamiento catiónico que caracteriza a la superestructura de roca salina y un factor de tolerancia ligeramente menor que la unidad ($\tau=0.9791$), debido a las diferencias de tamaño entre los octaedros YO_6 y SbO_6 . La respuesta magnética muestra efectos ferromagnéticos débiles para los valores de temperatura estudiados (50, 200 y 300 K), con evidencia de una reentrada antiferromagnética a $T = 118$ K bajo la aplicación de campos magnéticos bajos, que se atribuye a la presencia de ordenamiento polar, acompañado de distorsiones octaédricas causadas por el movimiento de los cationes Y^{3+} y Sb^{5+} , cuyos efectos ya no se observan en presencia de un campo magnético externo bastante alto (del orden de Teslas). Los resultados de la caracterización óptica por reflectancia difusa sugieren la aparición de un espacio de banda $E_g= 4.61$ eV, que es característico de un material aislante. Los cálculos de la estructura electrónica corroboran la naturaleza aislante de la perovskita Ba_2YSbO_6 . Los resultados permiten clasificar este material como un aislante de Mott, en el que la ocurrencia de un intercambio de espines dentro del sitio facilita espines desapareados en los estados de itrio $4d-t_{2g}$, mediado por los orbitales del oxígeno $2p$ y por los orbitales del antimonio $5p$, lo que resulta en el carácter ferromagnético del material aislante.

También se presenta un estudio experimental y teórico del material de tipo perovskita doble Ba_2SmSbO_6 . Los resultados muestran que este óxido de antimoniato a base de Samario cristaliza en una estructura cúbica, grupo espacial Fm-3m (# 225), con evidencia del ordenamiento catiónico que caracteriza a la superestructura de roca salina y un factor de tolerancia ligeramente menor que la unidad ($\tau=0.9635$), debido a las diferencias de tamaño entre los octaedros SmO_6 y SbO_6 . El estudio SEM muestra granos de diferentes formas y tamaños del orden de las micras, así como también la presencia de una única fase. La respuesta magnética muestra efectos ferromagnéticos débiles para los valores de temperatura estudiados (50, 200 y 320 K), y los procedimientos FC y ZFC para los campos externos de 200 y 2000 Oe reafirman el ordenamiento catiónico. Los resultados de la caracterización óptica por reflectancia difusa sugieren la aparición de un espacio de banda $E_g= 5.50$ eV, que lo ubica como un material aislante. Los cálculos electrónicos evidencian el carácter de material conductor para la configuración de spin up y de aislante para la configuración de spin down, lo que define al material como *halfmetálico*.

Palabras clave: Perovskitas, DRX, Refinamiento Rietveld, Propiedades magnéticas, Reflectancia difusa, Aislante de Mott, DFT, Teoría de bandas, Densidad de estados, halfmetálico.

Abstract

A careful experimental and theoretical study of the double perovskite type material Ba_2YSbO_6 is reported. The results show that this yttrium-based antimonate oxide crystallizes in a cubic structure, Fm-3m (#225) space group, with evidence of the cationic ordering that characterizes a salt-rock superstructure, and tolerance factor slightly less than the unit ($\tau=0.9791$) due to the size differences between the YO_6 and SbO_6 octahedrons. The magnetic response shows weak ferromagnetic effects for the temperature values studied (50, 200 and 300 K), with evidence of an antiferromagnetic reentrance at $T=118$ K under the application of low magnetic fields, which is attributed to the presence of polar ordering, accompanied by octahedral distortions caused by the movement of the cations Y^{3+} and Sb^{5+} , whose effects are no longer observed in the presence of a fairly high external magnetic field (of the Tesla order). The results of the optical characterization by diffuse reflectance suggest the occurrence of a band gap $E_g=4.61$ eV, which is characteristic of an insulating material. The electronic structure calculations corroborate the insulating nature of the Ba_2YSbO_6 complex perovskite. The results allow classifying this material as a Mott insulator, in which the occurrence of intra-site spin-exchange facilitates unpaired spins to the $4d-t_{2g}$ Yttrium states, mediated by the $2p$ Oxygen orbitals and $5p$ Antimony orbitals, resulting in the ferromagnetic character of the insulating material.

An experimental and theoretical study of the double perovskite type material Ba_2SmSbO_6 is also presented. The results show that this antimonate oxide based on samarium crystallizes in a cubic structure, spatial group Fm-3m (# 225), with evidence of the cationic ordering that characterizes a salt-rock superstructure, and a tolerance factor slightly lower than the unit ($\tau= 0.9635$), due to the size differences between the octahedra SmO_6 and SbO_6 . The SEM study shows grains of different shapes and sizes in the order of microns, as well as the presence of a single phase. The magnetic response shows weak ferromagnetic effects for the temperature values studied (50, 200 and 320 K), and the FC and ZFC procedures for the external fields of 200 and 2000 Oe reaffirm the cationic ordering. The results of the optical characterization by diffuse reflectance suggest the appearance of a band space $E_g = 5.50$ eV, which locates it as an insulating material. The electronic calculations show the character of conductive material for the configuration of spin up and of insulating for the configuration of spin down, which defines the material as half-metallic.

Keywords: Perovskites, XRD, Rietveld Refinement, Magnetic properties, Diffuse reflectance, Mott insulator, DFT, Band theory, Density of states, half-metallic.

Contenido

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XIX
1. Introducción	1
2. Marco teórico	4
2.1. Estructura de tipo perovskita	4
2.1.1. Perovskitas dobles	4
2.1.2. Factor de tolerancia	5
2.1.3. Distorsiones estructurales	6
2.2. Propiedades magnéticas de los materiales	6
2.2.1. Momento magnético	7
2.2.2. Dipolo magnético	7
2.2.3. Inducción magnética y magnetización	8
2.2.4. Susceptibilidad y permeabilidad	9
2.2.5. Densidad de flujo magnético	9
2.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	10
2.3.1. Ecuación de Schrodinger	11
2.3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	11
2.3.3. Principio variacional	12
2.3.4. Aproximación de Hartree-Fock	12
2.3.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn	14
2.3.6. Método de búsqueda restringida de Levy	15
2.3.7. Orbitales y el sistema de referencia no-interactuante	16
2.3.8. Ecuaciones de Kohn-Sham	17
2.3.9. Funcional de intercambio y correlación	19
2.3.10. Solución de las ecuaciones	20
2.3.11. Método del pseudopotencial	21
2.3.12. Método de las ondas planas aumentadas (APW)	22

2.3.13. Método de las ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW)	24
3. Técnicas experimentales y teóricas	26
3.1. Reacción de estado sólido	26
3.2. Difracción de rayos X	27
3.2.1. Ley de Bragg	27
3.2.2. Método Rietveld	28
3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	29
3.4. Magnetómetro de muestra vibrante	30
3.5. Programa WIEN2k	31
3.5.1. Ciclo de inicialización	31
4. Compuesto Ba_2YSbO_6	35
4.1. Análisis estructural y morfológico.	35
4.1.1. Refinamiento Rietveld de la perovskita Ba_2YSbO_6	37
4.1.2. Análisis de la microestructura de superficie y de composición	39
4.2. Respuesta magnética	42
4.3. Reflectancia difusa	47
4.4. Propiedades electrónicas	48
4.4.1. Estabilidad estructural	49
4.4.2. Estructura de bandas y densidad de estados	50
5. Compuesto Ba_2SmSbO_6	57
5.1. Análisis estructural y morfológico	57
5.1.1. Refinamiento Rietveld de la perovskita Ba_2SmSbO_6	59
5.1.2. Análisis de la microestructura de superficie y de composición	61
5.2. Respuesta magnética	64
5.3. Reflectancia difusa	67
5.4. Propiedades electrónicas	69
5.4.1. Estabilidad estructural	69
5.4.2. Estructura de bandas y densidad de estados	70
6. Conclusiones y recomendaciones	75
6.1. Conclusiones	75
6.1.1. Compuesto Ba_2YSbO_6	75
6.1.2. Compuesto Ba_2SmSbO_6	76
6.2. Recomendaciones	77
A. Anexo: Deducción de la ecuación de estado de Murnaghan	78
B. Anexo: Teoría de Kubelka-Munk	81

Bibliografía

84

Lista de Figuras

2-1. Estructura de una perovskita simple.	4
2-2. Tipos de ordenamiento de los cationes B en la estructura $A_2B'B''O_6$: (a) $NaCl$ o rock-salt (b) por capas (c) por columnas [1].	5
2-3. Estructura cristalina que muestra la distorsión de los octaedros en perovskitas. Los octaedros claros presentan distorsión de Jahn Teller, mientras que los oscuros son simétricos. Imagen modificada de [2].	6
2-4. Cálculo del momento sobre una barra de imán en un campo magnético [3].	7
2-5. Líneas de campo alrededor de un dipolo magnético [3].	8
2-6. Ordenamiento de los dipolos en los materiales magnéticos. Imagen modificada de [3].	10
2-7. Diagrama de flujo para la n -ésima iteración en el procedimiento autoconsistente para resolver ecuaciones de <i>Hartree-Fock</i> o <i>Kohn-Sham</i> [4].	19
2-8. División de la celda unitaria en regiones de <i>muffin tin</i> y la región intersticial para el caso de dos átomos. El punto negro es el origen del sistema de ejes (que puede pero no necesita coincidir con el núcleo de un átomo) [4].	22
2-9. Diagrama de flujo para el método <i>APW</i> [4].	24
3-1. Procedimiento del método de reacción de estado sólido.	26
3-2. (a) Los rayos X incidentes y los rayos X reflejados forman un ángulo θ perfecto con respecto a la normal del plano del material. (b) El pico de difracción se observa en el ángulo de Bragg θ [5].	28
3-3. Columna del microscopio electrónico de barrido (SEM) [6].	29
3-4. Diagrama de bloques del magnetómetro de muestra vibrante [7].	31
3-5. Diagrama de flujo del ciclo de inicialización [8].	32
3-6. Diagrama de flujo del ciclo autoconsistente [8].	33
4-1. Tratamiento térmico de la perovskita Ba_2YSbO_6	36
4-2. Patrón de difracción y refinamiento Rietveld de la perovskita doble Ba_2YSbO_6	37
4-3. Estructura cristalina de la perovskita Ba_2YSbO_6	39
4-4. Micrografías SEM de la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) Electrones secundarios. (b) Electrones retrodispersados.	40
4-5. Estimación del tamaño de grano para la muestra de la perovskita Ba_2YSbO_6	40
4-6. Análisis EDX de la perovskita Ba_2YSbO_6	41

4-7. Medidas de magnetización en función de la temperatura para campos bajos de la perovskita Ba_2YSbO_6	42
4-8. Derivada de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para campos bajos de la perovskita Ba_2YSbO_6	43
4-9. Medidas de magnetización en función de la temperatura para campos altos de la perovskita Ba_2YSbO_6	44
4-10. Medidas de magnetización en función del campo magnético para T= 50, 200 y 300 K de la perovskita Ba_2YSbO_6	45
4-11. Aumento de la curva de magnetización en función del campo magnético para observar el ferromagnetismo débil de la perovskita Ba_2YSbO_6	45
4-12. Medidas de reflectancia para la perovskita Ba_2YSbO_6	47
4-13. Método de Kubelka-Munk para determinar la brecha de energía entre la zona de valencia y la zona de conducción de la perovskita Ba_2YSbO_6	48
4-14. Minimización de la energía en función del volumen mediante el ajuste a la ecuación de Murnaghan para la perovskita Ba_2YSbO_6	49
4-15. Primera zona de Brillouin para una estructura FCC [9].	50
4-16. Estructura de bandas para la configuración up y down de spin para la perovskita Ba_2YSbO_6	51
4-17. DOS total con configuración de spin up para la perovskita Ba_2YSbO_6	52
4-18. DOS total con configuración de spin down para la perovskita Ba_2YSbO_6	53
4-19. Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas al Ba y sus respectivos orbitales para la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) En el intervalo de energía de -14 a 8 eV. (b) Cerca del nivel de Fermi.	53
4-20. Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas al Sb y sus respectivos orbitales para la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) En el intervalo de energía de -14 a 8 eV. (b) Cerca del nivel de Fermi.	54
4-21. Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas al Y y sus respectivos orbitales para la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) En el intervalo de energía de -14 a 8 eV. (b) Cerca del nivel de Fermi.	54
4-22. Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas al O y sus respectivos orbitales para la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) En el intervalo de energía de -14 a 8 eV. (b) Cerca del nivel de Fermi.	55
4-23. Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas a los orbitales $d-eg$ y $d-t2g$ cerca del nivel de Fermi de la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) Para el Sb. (b) Para el Y.	55
4-24. Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas a los orbitales $px+py$ y pz cerca del nivel de Fermi de la perovskita Ba_2YSbO_6 para el O.	56
5-1. Tratamiento térmico de la perovskita Ba_2SmSbO_6	58
5-2. Refinamiento Rietveld de la perovskita Ba_2SmSbO_6	59

5-3.	Estructura cristalina de la perovskita Ba_2SmSbO_6	61
5-4.	Micrografías SEM de la perovskita Ba_2SmSbO_6 : (a) Electrones secundarios. (b) Electrones retrodispersados.	62
5-5.	Estimación del tamaño de grano para la muestra de la perovskita Ba_2SmSbO_6	62
5-6.	Análisis EDX de la perovskita Ba_2SmSbO_6	63
5-7.	Curva de magnetización en función del campo magnético para la muestra de la perovskita Ba_2SmSbO_6 a una temperatura de 50 K.	64
5-8.	Curva de magnetización en función del campo magnético para la muestra de la perovskita Ba_2SmSbO_6 a una temperatura de 200 K.	65
5-9.	Curva de magnetización en función del campo magnético para la muestra de la perovskita Ba_2SmSbO_6 a una temperatura de 320 K.	65
5-10.	Magnetización como función de la temperatura para el material Ba_2SmSbO_6 bajo la aplicación de $H=200$ y 2000 Oe.	67
5-11.	Medidas de reflectancia difusa para el material Ba_2SmSbO_6	67
5-12.	Determinación gráfica de la brecha de energía para el material Ba_2SmSbO_6 mediante el método de Kubelka-Munk [10].	68
5-13.	Minimización de la energía en función del volumen mediante el ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan para la perovskita Ba_2SmSbO_6	70
5-14.	Primera zona de Brillouin para una estructura FCC [11].	70
5-15.	Estructura de bandas para la configuración up y down de spin para la perovskita Ba_2SmSbO_6	71
5-16.	Densidades totales por átomo para la perovskita Ba_2SmSbO_6	72
5-17.	Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas a cada elemento y sus respectivos orbitales para la perovskita Ba_2SmSbO_6	73
B-1.	Esquema de un medio que absorbe y esparce luz [12].	81
B-2.	Distribución angular de la intensidad de la luz [12].	82

Lista de Tablas

4-1. Óxidos usados para la síntesis por reacción en fase sólida de la perovskita Ba_2YSbO_6	35
4-2. Cantidades necesarias de los óxidos precursores para la fabricación de 1 gramo de la perovskita Ba_2YSbO_6	36
4-3. Parámetros cristalográficos obtenidos a través del refinamiento para la perovskita Ba_2YSbO_6	38
4-4. Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para la perovskita Ba_2YSbO_6	38
4-5. Composición química para la perovskita Ba_2YSbO_6	42
4-6. Valores de la magnetización de remanencia y del campo coercitivo para T= 50, 200 y 300 K para la muestra de la perovskita Ba_2YSbO_6	46
4-7. Posiciones atómicas y radios de Muffin-Tin de la perovskita Ba_2YSbO_6	49
4-8. Parámetros estructurales calculados para la perovskita Ba_2YSbO_6	50
5-1. Óxidos usados para la síntesis por reacción en fase sólida de la perovskita Ba_2SmSbO_6	57
5-2. Cantidades necesarias de los óxidos precursores para la fabricación de 1 gramo de la perovskita Ba_2SmSbO_6	58
5-3. Parámetros cristalográficos obtenidos a través del refinamiento para la perovskita Ba_2SmSbO_6	60
5-4. Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para la perovskita Ba_2SmSbO_6	60
5-5. Composición química para la perovskita Ba_2SmSbO_6	64
5-6. Campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización aparente de saturación de la muestra Ba_2SmSbO_6 para T= 50, 200 y 320 K.	66
5-7. Posiciones atómicas y radios de Muffin-Tin de la perovskita Ba_2SmSbO_6	69
5-8. Parámetros estructurales calculados para la perovskita Ba_2SmSbO_6	70

1. Introducción

Debido a la posibilidad de modificar su composición química, los materiales de tipo perovskita doble con fórmula genérica $A_2BB'O_6$ exhiben propiedades físicas extremadamente interesantes y aparentemente inusuales, que han sido objeto de intensos estudios durante las últimas décadas [1]. En la actualidad, se dedican esfuerzos particulares a la búsqueda de los mecanismos físicos básicos que favorecen las propiedades que muestran las perovskitas, desarrollando modelos teóricos que los replican y caracterizando nuevos materiales, utilizando técnicas experimentales que son cada vez más sofisticadas y precisas [13]. Por otro lado, la ingeniería de materiales se ocupa de las aplicaciones de esta familia única en la innovación de dispositivos, lo que constituye un área de investigación abierta a muchos descubrimientos revolucionarios que van desde materiales superconductores [14] hasta semiconductores magnéticos [15], materiales multiferroicos [16], de magnetorresistencia colosal [17] y magnetocalóricos [18], entre otros. La aplicabilidad potencial de las perovskitas es tan variada que incluyen usos en sensores y electrodos catalíticos, en ciertos tipos de celdas de combustible, en celdas solares, en láseres, en dispositivos para almacenar y procesar información en medios magnéticos y magnetoeléctricos, así como en aplicaciones de la reciente industria de la espintrónica [19]. Generalmente, el sitio A de la perovskita $A_2BB'O_6$ está ocupado por un elemento alcalinotérreo y los sitios B y B' por metales de transición o tierras raras. Aunque cuando B y B' están constituidos por metales de transición con radios iónicos suficientemente pequeños, el sitio A puede estar ocupado por una tierra rara. En esta familia de cerámicas complejas, la síntesis de una subfamilia de óxidos de antimonio basados en tierras raras con Ba en el sitio A se informó en la década de 1980. La fórmula general se estableció como Ba_2LnSbO_6 ($Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb$) y solo se llevaron a cabo caracterizaciones preliminares estructurales y magnéticas [20]. Debido a que en ese momento faltaban herramientas como el refinamiento Rietveld, que actualmente permite un análisis más detallado de los datos experimentales de difracción de rayos X, se informó que, para todos los Ln, los materiales cristalizan con una estructura cúbica, perteneciente al grupo espacial Fm-3m. Es necesario reconocer que, considerando las limitaciones instrumentales de la época, estos resultados no difieren mucho de los informes recientes, excepto en el caso de $Ln=Nd$, para el cual se ha informado que la estructura es romboédrica, que pertenece al grupo espacial R, con un parámetro de celda 2.5 \AA inferior al reportado hace 30 años [21]. Otros estudios de diversas propiedades físicas se han llevado a cabo en este tipo de antimoniatos de tipo perovskita basados en tierras raras, con resultados que demuestran sus características aislantes y paramagnéticas [22–24]. Entre estos materiales, el compuesto Ba_2SmSbO_6 ha sido de gran

interés por sus aplicaciones en materiales para crisoles y sustratos para superconductores de alta temperatura [25,26]. La estructura cristalina del compuesto Ba_2SmSbO_6 fue establecida como cúbica de tipo perovskita doble, siendo utilizadas las técnicas de difracción de rayos X y de neutrones [22]. En todos los estudios anteriores sobre estos sistemas de antimonato basados en samario, se utilizó una ruta de síntesis de estado sólido convencional para la preparación de sus compuestos monofásicos. Trabajos posteriores han presentado diferentes métodos de síntesis de esta perovskita, como las rutas de combustión e hidrotérmica, concluyendo los mismos resultados [27,28]. Al sustituir las tierras raras trivalentes por otro catión de radio iónico inferior, también trivalente, como el itrio (Ba_2YSbO_6), utilizando la técnica de reacción en estado sólido, la celda unitaria permanece cúbica y su volumen se mantiene dentro del valor promedio informado para los materiales Ba_2LnSbO_6 [29]. Reportes posteriores de este material, siguiendo diferentes rutas de síntesis, confirmaron este resultado [30,31]. Recientemente, se publicó un estudio ab-initio sobre la densidad de estados y la estructura de bandas, que analiza brevemente solo el resultado relativo al valor energético de la brecha en comparación con un resultado experimental obtenido de un espectro de reflectancia difusa [32]. Debido a que las perovskitas Ba_2SmSbO_6 y Ba_2YSbO_6 no han sido suficientemente estudiadas, el objetivo de este trabajo es presentar una caracterización exhaustiva de la estructura cristalina de estos materiales producidos por el método de reacción en estado sólido, además de analizar la morfología de la superficie, la composición química, la susceptibilidad magnética, junto a un estudio detallado de la estructura electrónica, incluidas las contribuciones a la densidad de los estados en la vecindad del nivel de Fermi.

Objetivos

Objetivo General

- Sintetizar y estudiar estructuralmente, morfológicamente, magnéticamente y electrónicamente óxidos cuaternarios de tipo perovskita doble.

Objetivos Específicos

- Sintetizar óxidos de tipo perovskita, optimizando las condiciones de tiempos y temperaturas de sinterización para obtener fases mayoritarias.
- Caracterizar la estructura cristalina de los materiales producidos a través de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld.
- Caracterizar morfológicamente los compuestos por medio de la técnica SEM, examinando los tamaños y distribución de granos, así como la composición química por medio de EDX.

- Estudiar la respuesta magnética de los materiales mediante medidas de magnetización FC y ZFC, y curvas de histéresis magnética.
- Determinar la estructura electrónica y de bandas de los materiales, por medio de cálculos con DFT.

2. Marco teórico

2.1. Estructura de tipo perovskita

Perovskita es el nombre para una familia de estructuras cristalinas y al mismo tiempo es el apelativo del mineral con composición $CaTiO_3$ [33]. La perovskita ideal posee un ordenamiento simple de sus iones que se ilustra en la figura 2-1.

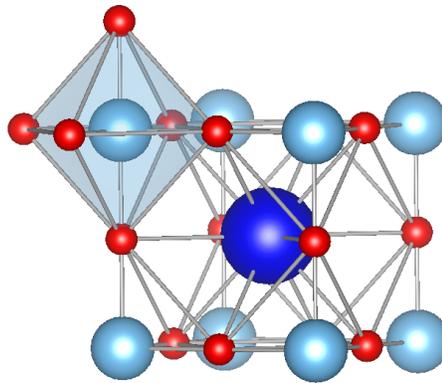


Figura 2-1.: Estructura de una perovskita simple.

La estequiometría de la perovskita ABO_3 está formada por un gran grupo de metales de transición en donde los cationes B se localizan en las esquinas y los cationes A en el centro del cubo. El oxígeno está ubicado en los centros de los 12 ejes del cubo, formando octaedros BO_6 que se extienden infinitamente en las tres dimensiones. La fórmula estructural escrita explícitamente con el número de coordinación de cada ion y la simetría local es la siguiente [33]:



2.1.1. Perovskitas dobles

Cuando en la estructura ABO_3 se sustituye la mitad de los cationes B por otro catión de manera ordenada se tiene una perovskita doble, $A_2B'B''O_6$ [1]. El ordenamiento se puede dar de tres formas: de manera alternada en las tres direcciones perpendiculares que es el caso más común, por capas y por columnas (ver figura 2-2).

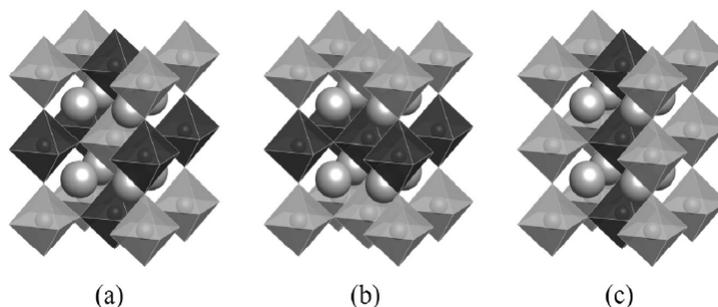


Figura 2-2.: Tipos de ordenamiento de los cationes B en la estructura $A_2B'B''O_6$: (a) $NaCl$ o rock-salt (b) por capas (c) por columnas [1].

La mayoría de los compuestos $A_2B'B''O_6$ que se encuentran en la literatura científica presentan un catión divalente en el sitio A y el segundo caso más común es cuando se tiene un catión trivalente. Con A^{2+} se tienen diferentes posibles combinaciones para los cationes en los sitios B : B'^{4+}/B''^{4+} , B'^{3+}/B''^{5+} , B'^{2+}/B''^{6+} ó B'^{1+}/B''^{7+} . Por otro lado, para A^{3+} el estado promedio de oxidación es tres, lo cual da la posibilidad de las siguientes combinaciones: B'^{3+}/B''^{3+} , B'^{2+}/B''^{4+} y B'^{1+}/B''^{5+} . También existe el caso para A^{1+} , pero las combinaciones de oxidación de los cationes B son limitadas y por lo tanto menos compuestos son esperados.

2.1.2. Factor de tolerancia

Geoméricamente en la perovskita simple cúbica ideal se tiene que las distancias de enlace $A-O = \sqrt{2} \cdot B-O$, pero es raro que los cationes A y B empaten perfectamente. Su estructura es flexible y permite un desajuste entre los radios iónicos de los cationes. Goldschmidt a este desajuste lo llamó factor de tolerancia [34].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2-2)$$

donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de A , B y O , respectivamente. Con las perovskitas dobles $AB'B''O_6$ generalmente se usa un promedio de los radios iónicos de los cationes B' y B'' . Si $t < 1$, el radio del catión A es más pequeño de lo ideal y la estructura compensa este desajuste inclinando los octaedros BO_6 . Con $t > 1$ el radio del catión A es demasiado grande y la perovskita no puede liberar la tensión inclinando los octaedros BO_6 , es por esta razón que se terminan formando estructuras hexagonales en lugar de perovskitas [1]. En las perovskitas $AB'B''O_6$ con $t < 1$ la tensión puede liberarse cambiando las distancias de los enlaces en lugar de inclinar los octaedros, o tanto la inclinación como el cambio de las distancias de los enlaces puede darse simultáneamente [35].

2.1.3. Distorsiones estructurales

Tanto perovskitas simples como dobles presentan distorsiones en su estructura cristalina y no son sólo importantes desde el punto de vista cristalográfico, pues también afectan las propiedades físicas de los compuestos, sobretodo las magnéticas y eléctricas [36]. Hay tres mecanismos que definen las distorsiones en estos compuestos: distorsiones de los octaedros, desplazamientos de los cationes dentro de los octaedros e inclinaciones de los octaedros. Los primeros dos tipos de distorsiones se dan por inestabilidades electrónicas en los iones metálicos. El compuesto $KCuF_3$ presenta distorsión en los octaedros por el efecto Jahn Teller [37] (ver figura 2-3). El desplazamiento ferroeléctrico del titanio en la perovskita $BaTiO_3$ es otro ejemplo de inestabilidad electrónica que conduce al desplazamiento de los cationes [38]. La tercera distorsión, inclinación de los octaedros, se da cuando el octaedro BO_6 rota sin que sus esquinas se desconecten de la red estructural.

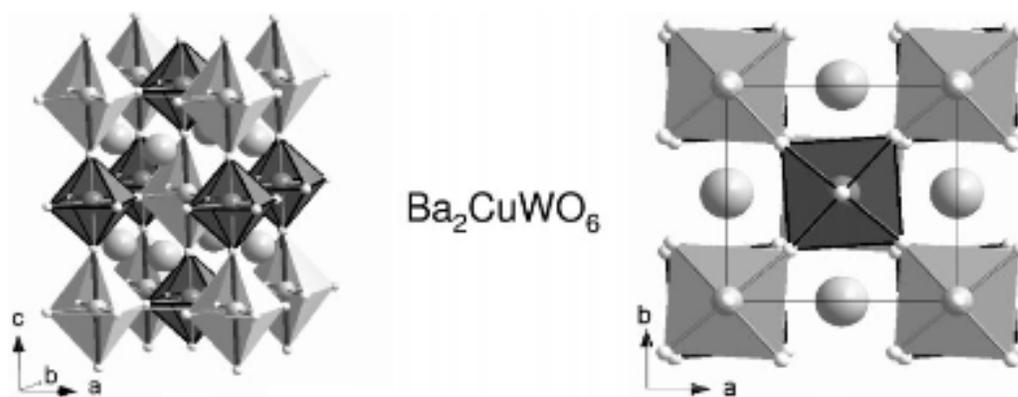


Figura 2-3.: Estructura cristalina que muestra la distorsión de los octaedros en perovskitas. Los octaedros claros presentan distorsión de Jahn Teller, mientras que los oscuros son simétricos. Imagen modificada de [2].

2.2. Propiedades magnéticas de los materiales

El primer material magnético conocido por el hombre fue la magnetita (Fe_3O_4) hace unos 2500 años atrás. La propiedad que llamó la atención de los humanos de esa época fue su capacidad de atraer el hierro y de contagiar al hierro de esa misma propiedad al frotarlo con la magnetita. Luego, se descubrió que si a la magnetita se le daba una forma apropiada tal que pudiera flotar en el agua, entonces apuntaría en la dirección de los polos magnéticos; hecho que dio origen al descubrimiento de la brújula.

William Gilbert (1540-1603), fue el primer científico en hacer un estudio serio sobre el magnetismo con su libro "sobre el imán" que fue publicado en el año 1600. Él experimentó con magnetita y con imanes de hierro, desarrollando una imagen clara sobre el campo magnético

de la Tierra y al mismo tiempo desmontó varios mitos y supersticiones sobre el magnetismo. Por mucho tiempo después de Gilbert no hubo más descubrimientos sobre el tema hasta que Hans Christian Oersted (1775-1851) descubrió que una corriente eléctrica produce un campo magnético, suceso que dio origen al electroimán. La investigación sobre los materiales magnéticos se puede decir que empieza con el descubrimiento del electroimán ya que puso a disposición de los investigadores campos más poderosos que la magnetita y sus derivados no podían producir [39].

2.2.1. Momento magnético

El concepto de momento magnético se puede definir tanto en términos de polos o de corrientes eléctricas. En el caso de polos, supóngase una barra magnética formando un ángulo θ con un campo magnético, \vec{H} , como se muestra en la figura 2-4.

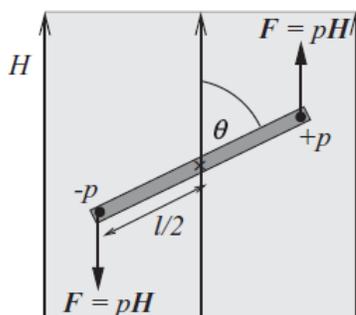


Figura 2-4.: Cálculo del momento sobre una barra de imán en un campo magnético [3].

La fuerza ejercida sobre cada polo es $\vec{F} = p\vec{H}$, entonces el torque que actúa sobre la barra es:

$$pH \sin \theta \frac{l}{2} + pH \sin \theta \frac{l}{2} = pHl \sin \theta = mH \sin \theta \quad (2-3)$$

donde $m = pl$ es el momento magnético [3]. Alternativamente, si un circuito de corriente tiene área A y porta una corriente I , entonces su momento magnético se define como:

$$\vec{m} = I\vec{A} \quad (2-4)$$

2.2.2. Dipolo magnético

Un dipolo magnético [3] se define tanto como el momento magnético, \vec{m} , de una barra de imán en el límite de una longitud pequeña pero momento finito, o el momento magnético, \vec{m} , de un circuito de corriente en el límite de un área pequeña pero momento finito. Las líneas de campo alrededor de un dipolo magnético se muestran en la figura 2-5.

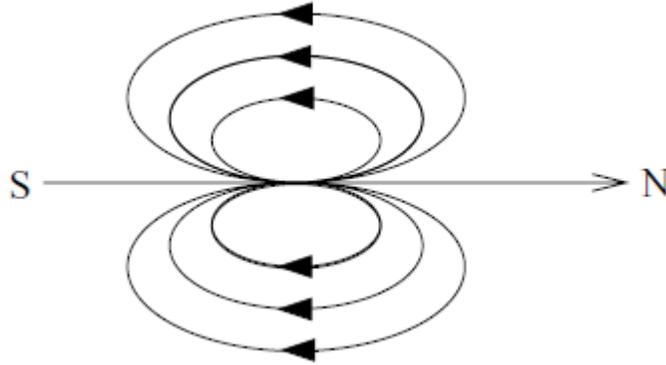


Figura 2-5.: Líneas de campo alrededor de un dipolo magnético [3].

La energía del dipolo magnético se define como cero cuando el dipolo es perpendicular al campo. Por lo tanto, el trabajo realizado en rotar un ángulo $d\theta$ en contra del campo es

$$\begin{aligned} dE &= 2(pH \sin \theta) \frac{l}{2} d\theta \\ &= mH \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (2-5)$$

y la energía del dipolo con respecto al campo es

$$\begin{aligned} E &= \int_{\pi/2}^{\theta} \sin \theta d\theta \\ &= -mH \cos \theta \\ &= -\vec{m} \cdot \vec{H} \end{aligned} \quad (2-6)$$

Esta expresión está en unidades *cgs*, la expresión correspondiente en unidades *SI* es $E = -\mu_0 \vec{m} \cdot \vec{H}$.

2.2.3. Inducción magnética y magnetización

La respuesta de un material a un campo magnético, \vec{H} , se llama inducción magnética, \vec{B} . En algunos materiales la dependencia de \vec{B} con \vec{H} es lineal, pero en la mayoría de los casos es mucha más complicada e incluso a veces no es una función univaluada. La ecuación que relaciona a \vec{B} y \vec{H} es [3]:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (2-7)$$

donde \vec{M} es la magnetización del medio. La magnetización se define como el momento magnético por unidad de volumen,

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (2-8)$$

\vec{M} es una propiedad del material y depende tanto de los momentos magnéticos de los iones, átomos o moléculas constituyentes y de cómo estos momentos dipolares interactúan el uno al otro [3].

2.2.4. Susceptibilidad y permeabilidad

La manera como la inducción magnética y la magnetización varían con el campo magnético aplicado también define las propiedades de los materiales. Al cociente de \vec{M} y \vec{H} se le llama la susceptibilidad [3]:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (2-9)$$

La susceptibilidad indica qué tanta es la respuesta de un material a un campo magnético aplicado. Al cociente de \vec{B} y \vec{H} se le llama permeabilidad:

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}} \quad (2-10)$$

μ indica que tan permeable es un material a un campo magnético aplicado. Con la relación $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$ se obtiene la relación entre la permeabilidad y la susceptibilidad:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (2-11)$$

2.2.5. Densidad de flujo magnético

Los materiales magnéticos pueden ser clasificados de acuerdo a las diferencias de sus flujos magnéticos internos y externos [3], ya que dentro del material $B = \frac{\Phi}{A}$ y de manera análoga $H = \frac{\Phi}{A}$ en el espacio libre.

Si Φ adentro es menor que Φ afuera, entonces el material se conoce como diamagnético. Estos materiales tienden a excluir el campo magnético de su interior. Si Φ adentro es ligeramente mayor que Φ afuera, entonces el material es o paramagnético o antiferromagnético. Tanto en los materiales paramagnéticos como en los antiferromagnéticos sus iones o átomos constituyentes poseen dipolo magnético, pero en el primer caso están orientados de manera aleatoria, mientras que en el caso antiferromagnético lo hacen de forma antiparalela, y es por ésta razón que la magnetización global del material es cero en ambos casos. Finalmente, cuando Φ adentro es mucho mayor que Φ afuera el material es o ferromagnético o ferrimagnético. Los materiales ferrimagnéticos son parecidos a los antiferromagnéticos porque sus dipolos están orientados de manera antiparalela; sin embargo, en los ferrimagnéticos algunos dipolos son mucho más grandes que otros y como resultado el material posee un momento magnético total. En el caso ferromagnético los dipolos tienden a ordenarse en la misma dirección. La figura 2-6 muestra los diferentes tipos de magnetismo presentes en distintos materiales:

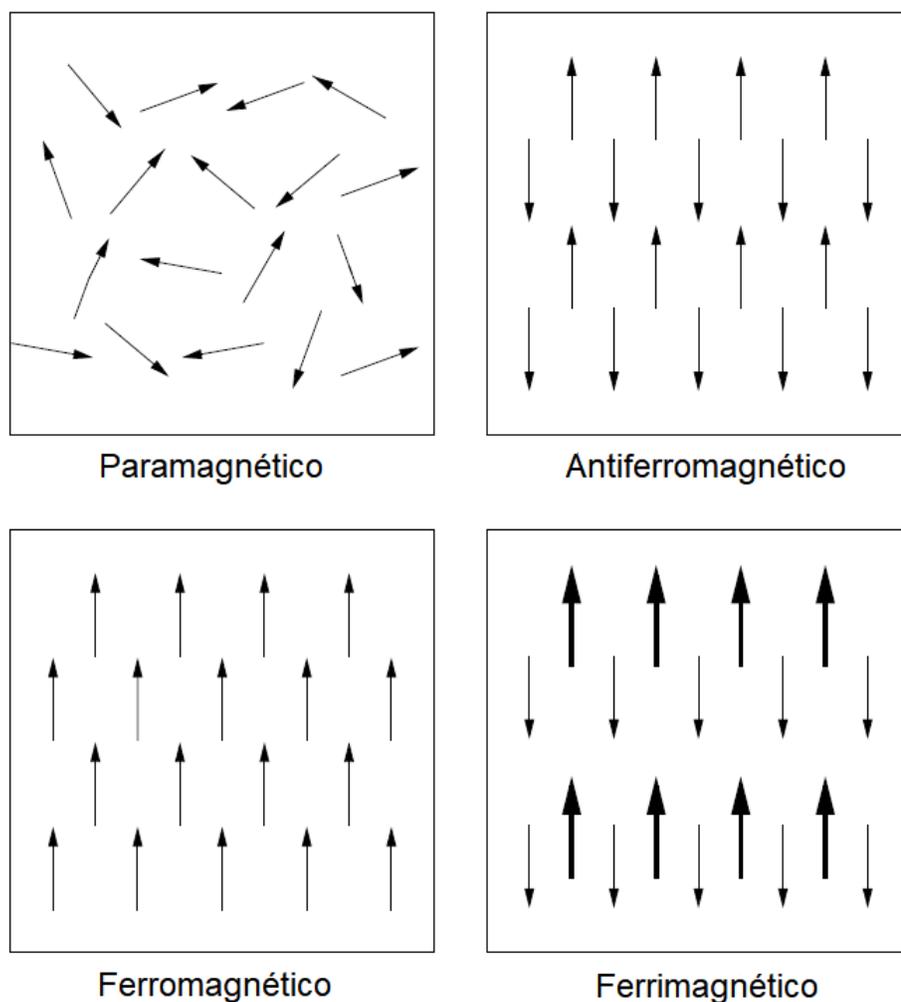


Figura 2-6.: Ordenamiento de los dipolos en los materiales magnéticos. Imagen modificada de [3].

2.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es un instrumento muy poderoso para calcular los estados cuánticos de los átomos, moléculas y sólidos. Fue concebida en su versión inicial por Thomas y Fermi justo después de la creación de la mecánica cuántica en 1927. En la mitad de los sesentas, Hohenberg, Kohn y Sham por un lado establecieron una teoría del funcional de la densidad lógica y rigurosa del estado cuántico base, utilizando los principios de la mecánica cuántica, y por otro lado introdujeron una teoría aproximada y explícita, llamada la aproximación de la densidad local, que para cálculos del estado fundamental en sistemas multielectrónicos resultó ser superior tanto a la teoría de Thomas-Fermi como a la teoría de Hartree-Fock. Desde ese tiempo la teoría del funcional de la densidad ha crecido enormemente y como resultado ha desatado una enorme cantidad de trabajos de investigación

computacionales en el campo de la física molecular y del estado sólido [40].

2.3.1. Ecuación de Schrodinger

La ecuación de Schrodinger para un sistema molecular de M núcleos y N electrones en ausencia de campos eléctricos o magnéticos es [41]:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2-12)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano que representa la energía total del sistema,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2-13)$$

Los dos primeros términos describen la energía cinética de los electrones y los núcleos respectivamente; los tres términos restantes representan la interacción electrostática entre los núcleos y los electrones, y el potencial repulsivo debido a las interacciones electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente. $\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ representa la función de onda del i -ésimo estado del sistema, la cual depende de las $3N$ coordenadas $\{\vec{r}_i\}$ y de las N coordenadas spin $\{s_i\}$ de los electrones, las cuales son llamadas de manera general, $\{\vec{x}_i\}$, así como también depende de las M coordenadas de los núcleos, $\{\vec{R}_I\}$ [41].

2.3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La ecuación de Schrodinger se puede simplificar más si se aprovecha la gran diferencia entre las masas de los núcleos y los electrones. Así, los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones y como buena aproximación se puede considerar que los electrones se están moviendo en un campo de núcleos fijos. Esta es la famosa aproximación de *Born-Oppenheimer*. Si los núcleos están fijos en el espacio y no se mueven, entonces su energía cinética es cero y la energía potencial debido a la repulsión núcleo-núcleo es meramente una constante. Por lo tanto, el hamiltoniano completo (ecuación 2-13) se reduce al llamado hamiltoniano electrónico [41]:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2-14)$$

La solución de la ecuación de Schrodinger con \hat{H}_{elec} es la función de onda electrónica Ψ_{elec} y la energía electrónica E_{elec} , pero la energía total del sistema es la suma de la energía electrónica y el término constante de repulsión nuclear. El valor esperado del segundo operador \hat{V}_{Ne} en la ecuación 2-14 es también llamado el potencial externo, V_{ext} . Este potencial externo no está limitado al campo nuclear, pues puede incluir también campos eléctricos o magnéticos externos [41].

2.3.3. Principio variacional

Para resolver la ecuación de Schrodinger hay que encontrar las eigenfunciones Ψ_i y sus correspondientes autovalores E_i de \hat{H} . Una vez todas las Ψ_i están determinadas, todas las propiedades de interés pueden ser encontradas aplicando los operadores apropiados a la función de onda. Resolver la ecuación de Schrodinger de manera exacta para sistemas atómicos y moleculares es un asunto para nada trivial.

El principio variacional permite calcular de manera sistemática la función de onda del estado base, esto es, el estado que posee la energía más baja. Para esto hay que recordar que el valor esperado de un operador observable, \hat{O} , para una función de onda de prueba cualquiera que está normalizada, está dado por [41]:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi_{trial}^* \hat{O} \Psi_{trial} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle \Psi_{trial} | \hat{O} | \Psi_{trial} \rangle \quad (2-15)$$

Utilizando esta ecuación 2-15, el principio variacional establece que el valor esperado del hamiltoniano para una función de prueba cualquiera será una cota superior del valor de la energía del estado base y será igual si y sólo si la función corresponde a la función de onda real del estado base.

$$\langle \Psi_{trial} | \hat{H} | \Psi_{trial} \rangle = E_{trial} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2-16)$$

En las ecuaciones 2-15 y 2-16 se encuentra por primera vez el principal concepto matemático de la teoría del funcional de la densidad, el funcional, que básicamente es una regla que asigna un número a una función.

La estrategia a seguir es minimizar el funcional, $E[\Psi]$, buscando a través de todas las funciones de onda aceptables de los N electrones del sistema. Por aceptables en este contexto se entiende que las funciones de onda deben ser continuas en todo el espacio y cuadrado integrables para que tengan un significado físico, de lo contrario la función de onda no podrá ser normalizada. La función que genere el estado de mínima energía será Ψ_0 , y la energía será la verdadera energía del estado base E_0 . Esta idea puede ser expresada de manera compacta como:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2-17)$$

El problema que radica aquí es que buscar la función de onda que minimice la energía en el conjunto de todas las funciones de onda aceptables es un asunto imposible, por lo tanto hay que restringir la búsqueda a subconjuntos de funciones de onda [41].

2.3.4. Aproximación de Hartree-Fock

Como se discutió en la sección anterior, encontrar la función de onda de los N electrones buscando a través del conjunto de todas las funciones de onda aceptables es un trabajo

imposible, por lo tanto se debe buscar un subconjunto que dé una aproximación física razonable a la verdadera función de onda sin que sea inmanejable en la práctica. En el método de *Hartree-Fock* se aproxima la función de onda de los N electrones por un producto antisimétrico de N funciones de onda unielectrónicas $\chi_i(\vec{x}_i)$. El producto antisimétrico se consigue a través de un determinante de Slater, Φ_{SD} [41]:

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{X}_1) & \chi_2(\vec{X}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{X}_1) \\ \chi_1(\vec{X}_2) & \chi_2(\vec{X}_2) & & \chi_N(\vec{X}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{X}_N) & \chi_2(\vec{X}_N) & & \chi_N(\vec{X}_N) \end{vmatrix} \quad (2-18)$$

La notación se puede hacer más sencilla utilizando únicamente los elementos de la diagonal,

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left\{ \chi_1(\vec{X}_1), \chi_2(\vec{X}_2) \cdots \chi_N(\vec{X}_N) \right\} \quad (2-19)$$

Las funciones de onda unielectrónicas $\chi_i(\vec{x}_i)$ son llamadas spin-orbitales y están compuestas de un orbital espacial $\phi_i(\vec{r})$ y de una de las dos funciones de spin, $\alpha(s)$ o $\beta(s)$.

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r}) \sigma(s), \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (2-20)$$

Las funciones de spin tienen la importante propiedad de que son ortonormales. Por conveniencia los spin-orbitales se escogen ortonormales:

$$\int \chi^*(\vec{x}) \chi(\vec{x}) d\vec{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2-21)$$

Hay que reiterar que reemplazar la verdadera función de onda de los N electrones, Ψ_{exact} , por un determinante de Slater, Φ_{SD} , representa una aproximación bastante drástica.

Ya que se tiene la función de onda antisimétrica del sistema, se procede a calcular el valor esperado del Hamiltoniano con esta función de onda, luego se minimiza, pero bajo la condición de que los spin-orbitales $\{\chi_i\}$ se mantengan ortonormales, lo cual introduce a los multiplicadores de Lagrange ε_i en las ecuaciones resultantes. Estas son las ecuaciones de *Hartree-Fock*, las cuales determinan los mejores spin-orbitales, es decir, aquellos para los cuales la energía del sistema alcanza su valor más bajo:

$$\hat{f}\chi_i = \varepsilon_i \chi_i, \quad i = 1, 2 \cdots N \quad (2-22)$$

Los ε_i tienen la interpretación física de orbitales de energía. El operador de Fock \hat{f} es un operador unielectrónico efectivo definido como:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2-23)$$

Los primeros dos términos son la energía cinética y la energía potencial debido a la atracción núcleo-electrón. $V_{HF}(i)$ es el potencial de *Hartree-Fock*, el cual representa el potencial promedio de repulsión experimentado por el i -ésimo electrón debido a los $N - 1$ restantes. V_{HF} tiene las dos siguientes componentes:

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N \left(\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1) \right) \quad (2-24)$$

El operador de Coulomb \hat{J} se define como:

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (2-25)$$

y representa el potencial que un electrón en la posición \vec{x}_1 experimenta debido a la distribución de carga promedio de otro electrón en el spin-orbital χ_j . Así, la repulsión de Coulomb correspondiente a una distancia particular entre el electrón de referencia en \vec{x}_1 y otro en la posición \vec{x}_2 es ponderada por la probabilidad de que el otro electrón esté en este punto en el espacio.

El segundo término en la ecuación 2-24 es la contribución de intercambio al potencial *HF*. El operador \hat{K} no tiene interpretación clásica y únicamente puede ser definido a través de su efecto cuando opera sobre un spin-orbital.

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \chi_j(\vec{x}_1) \quad (2-26)$$

$\hat{K}_j(\vec{x}_1)$ intercambia las variables de los dos spin-orbitales, además el resultado de operar con $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$ sobre $\chi_i(\vec{x}_1)$ depende del valor de χ_i en todos los puntos del espacio, puesto que χ_i ahora está relacionada con \vec{x}_2 , la variable sobre la cual se integra [41].

2.3.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los dos teoremas de Hohenberg-Kohn [4], pilares de la DFT, se enuncian a continuación:

Primer teorema: *Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base $\rho(\vec{r})$ de un sistema multielectrónico y el potencial externo V_{ext} . Una consecuencia inmediata es que el valor esperado del estado base de cualquier observable es un funcional único de la densidad electrónica exacta del estado base:*

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2-27)$$

Segundo teorema: Para \hat{O} siendo \hat{H} el hamiltoniano, el funcional de la energía total del estado base $H[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho]$ es de la forma:

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2-28)$$

donde el funcional de la densidad de Hohenberg-Kohn F_{HK} es universal para cualquier sistema multielectrónico. $E_{V_{ext}}[\rho]$ alcanza su valor mínimo para la densidad del estado base correspondiente a V_{ext} .

2.3.6. Método de búsqueda restringida de Levy

Recordando el principio variacional [41]:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2-29)$$

Para conectar el principio variacional con la teoría del funcional de la densidad se realiza la búsqueda definida en la ecuación 2-29 en dos pasos: primero, se busca sobre el subconjunto de todas las funciones de onda antisimétricas Ψ^X tal que su cuadratura conduzca a una densidad en particular ρ_X , bajo la restricción de que la densidad integre al número correcto de electrones. El resultado de esta búsqueda es la función de onda Ψ_{min}^X que produce la energía más baja para una densidad dada ρ_X . El segundo paso levanta la restricción de una densidad particular y extiende la búsqueda sobre todas las densidades. Finalmente se identifica esa densidad entre las muchas ρ_Γ , $\Gamma = A, B, \dots, X, \dots$ como la densidad del estado fundamental, para la cual la función de onda Ψ_{min}^Γ caracterizada en el primer paso entrega la energía más baja de todas. Éste método fue introducido por Levy en 1979 y se conoce como la formulación de búsqueda restringida de Levy [41]:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \right) \quad (2-30)$$

La energía debida al potencial externo está determinada simplemente por la densidad y, por lo tanto, es independiente de la función de onda que genera esa densidad,

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (2-31)$$

o, introduciendo el funcional universal

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2-32)$$

dando como resultado:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (2-33)$$

Dada una densidad, $F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{Ne} d\vec{r}$ entrega la energía correspondiente y, al minimizarse, se obtienen la densidad del estado fundamental y la energía del mismo [41].

2.3.7. Orbitales y el sistema de referencia no-interactuante

En la sección anterior se mostró que la energía del estado base de un sistema multielectrónico se escribe como [41]:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (2-34)$$

donde el funcional universal $F[\rho]$ contiene la energía cinética, la interacción clásica coulombiana y la parte no-clásica,

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (2-35)$$

De todas las contribuciones energéticas que forman el funcional universal únicamente se conoce $J[\rho(\vec{r})]$, mientras que las formas explícitas de las otras dos son desconocidas.

Previamente se mostró que el determinante de *Slater* ingresa el método de *Hartree-Fock* como una aproximación a la función de onda de los N electrones del sistema, y se puede demostrar que dicha aproximación, Φ_{SD} , también puede ser vista como la función de onda exacta de un sistema ficticio de N electrones no-interactuantes moviéndose en el potencial efectivo V_{HF} , esto es, electrones que se comportan como fermiones sin carga y por lo tanto no interactúan a través de la repulsión de Coulomb. Para esta función Φ_{SD} la energía cinética exacta puede ser expresada como:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (2-36)$$

Los spin-orbitales χ_i se escogen de tal forma que el valor esperado de E_{HF} alcance un mínimo bajo la condición que $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$.

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} \left\langle \Phi_{SD} \left| \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right| \Phi_{SD} \right\rangle \quad (2-37)$$

El siguiente paso es escoger un sistema de referencia no-interactuante con un Hamiltoniano que tenga un potencial local efectivo $V_s(\vec{r})$:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (2-38)$$

La función de onda del estado base de este sistema no-interactuante se representa a través de un determinante de Slater.

$$\Theta_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2-39)$$

Donde los spin-orbitales se determinan por:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2-40)$$

Con el operador de Kohn-Sham definido como:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad (2-41)$$

Lo próximo a hacer es establecer una conexión entre el sistema de electrones no-interactuante y el sistema que interactúa; esto se hace escogiendo el potencial V_s tal que la densidad resultante de la suma de los módulos cuadrados de los spin-orbitales $\{\varphi_i\}$ sea igual a la densidad electrónica del sistema real [41]:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2-42)$$

2.3.8. Ecuaciones de Kohn-Sham

El gran aporte de *Kohn-Sham* fue darse cuenta de que si no se puede calcular exactamente la energía cinética a través de un funcional explícito, entonces se debe determinar lo más que se pueda de la verdadera energía cinética. Ellos propusieron calcular la energía cinética exacta de un sistema de referencia no-interactuante con la misma densidad electrónica que el sistema de electrones interactuantes, es decir, el sistema real [41]:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2-43)$$

Kohn-Sham sabían que la energía cinética de los dos sistemas, interactuante y no-interactuante, eran diferentes y por esa razón introdujeron la siguiente separación del funcional $F[\rho]$:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2-44)$$

donde E_{XC} es la energía de correlación de intercambio, definida como:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2-45)$$

La energía de correlación de intercambio es el funcional que contiene todo lo que es desconocido. La expresión para la energía del sistema no-interactuante contiene únicamente dos componentes: la energía cinética y la energía debida a la interacción con el potencial externo. Hay que notar que no se tiene una expresión para T_s donde la densidad electrónica aparezca explícitamente.

Un problema que surge a la vista es cómo definir V_s de tal manera que genere un determinante de *Slater* con la misma densidad electrónica del sistema real? Para solucionar esto se escribe la energía del sistema real en términos de la separación descrita por la ecuación 2-44:

$$\begin{aligned}
E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\
&= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
&\quad + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1
\end{aligned} \tag{2-46}$$

Aplicando el principio variacional bajo la condición, $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, resulta la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
&\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i \\
&= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i
\end{aligned} \tag{2-47}$$

Si se compara esta ecuación con 2-41 inmediatamente se ve que la expresión en paréntesis cuadrados, es decir V_{eff} , es idéntica a V_s ,

$$V_s(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{2-48}$$

Ahora ya se tiene un indicio de las contribuciones energéticas en V_s que determina los orbitales, la densidad del estado base y la energía del estado fundamental. Al igual que las ecuaciones de *Hartree-Fock*, las ecuaciones de *Kohn-Sham* también tienen que ser resueltas de forma iterativa. Sobre el potencial V_{XC} no se conoce su forma explícita, entonces se define simplemente como la derivada funcional de E_{XC} con respecto a ρ ,

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \tag{2-49}$$

El objetivo central de la teoría moderna de la funcional de la densidad es encontrar mejores aproximaciones de V_{XC} y E_{XC} [41].

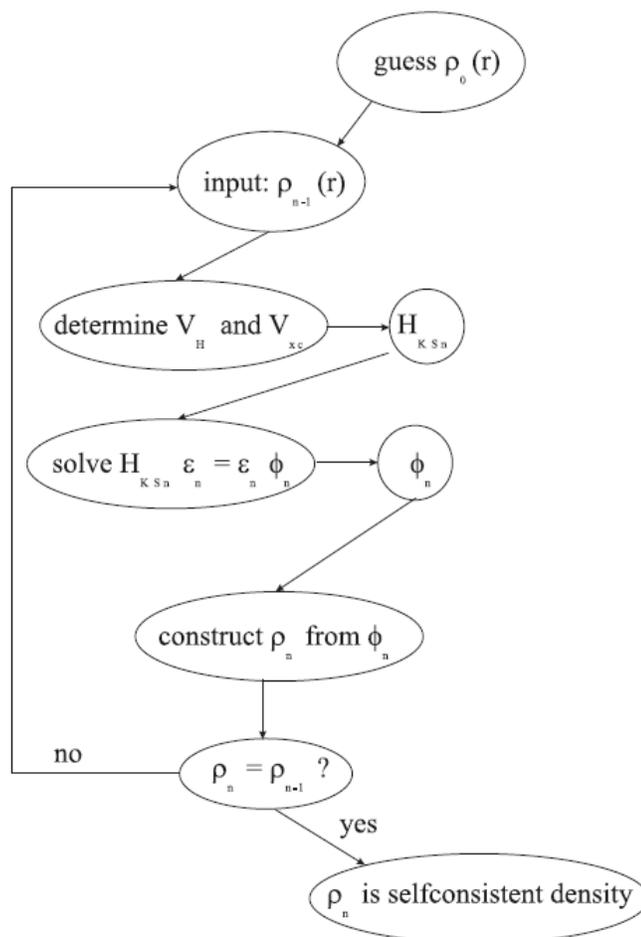


Figura 2-7.: Diagrama de flujo para la n -ésima iteración en el procedimiento autoconsistente para resolver ecuaciones de *Hartree-Fock* o *Kohn-Sham* [4].

El proceso iterativo para resolver las ecuaciones de *Kohn–Sham* es el siguiente: se introduce una densidad de prueba ρ_0 , luego se construye un hamiltoniano \hat{H}_{KS1} , se resuelve el problema de los autovalores, dando como resultado un conjunto φ_1 y del cual una densidad ρ_1 puede ser derivada. Como lo más probable es que ρ_1 difiera de ρ_0 , entonces con ρ_1 se construye otro Hamiltoniano \hat{H}_{KS2} , el cual conduce a ρ_2 , etc. El proceso se arregla de tal manera que la serie converja a una densidad ρ_f , la cual genera un \hat{H}_{KSf} que tiene de nuevo como solución ρ_f y es ahí en donde la iteración termina [4].

2.3.9. Funcional de intercambio y correlación

Hasta ahora el funcional de intercambio y correlación es desconocido y es aquí en donde las aproximaciones entran en la teoría. Una aproximación ampliamente usada es la aproximación

de la densidad local (*LDA*), en la cual el funcional mencionado tiene la siguiente forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2-50)$$

La función $\epsilon_{xc}(\rho)$ está definida y es numéricamente conocida. Fundamentalmente lo que se tiene aquí es que la energía de intercambio y correlación debida a una densidad $\rho(\vec{r})$, puede ser encontrada dividiendo el material en pequeños volúmenes infinitesimales con una densidad constante. Cada pequeño volumen contribuye a la energía total de correlación en una cantidad igual a la energía de correlación e intercambio de un volumen lleno con un gas de electrones homogéneo que tiene la misma densidad general como el material original tiene en este volumen.

El siguiente paso para mejorar la *LDA* es hacer la contribución de correlación e intercambio de cada volumen infinitesimal no únicamente dependiente de la densidad local en ese volumen, sino también de la densidad de los volúmenes vecinos. Esta aproximación es llamada la aproximación del gradiente generalizado (*GGA*) [4].

2.3.10. Solución de las ecuaciones

Hasta ahora lo que se tiene es un conjunto infinito de ecuaciones para un electrón de la siguiente forma [4]:

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right)}_{\hat{H}_{sp}} \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (2-51)$$

donde \hat{H}_{sp} es el operador hamiltoniano de una sola partícula y V_α es el operador de intercambio y correlación en la *LDA*, *GGA* o cualquier otra aproximación. Los ϕ_m son los orbitales matemáticos de una sola partícula. Para resolver las ecuaciones se necesita encontrar los coeficientes C_p^m que permitan expresar los orbitales ϕ_m en un conjunto base ϕ_p^b ,

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P C_p^m \phi_p^b \quad (2-52)$$

Habiendo escogido una base, se puede enfrentar la ecuación 2-51 como un problema de autovalores, sustituyendo la ecuación 2-52 en 2-51 y multiplicando por la izquierda con $\langle \phi_i^b | (i = 1, \dots, P)$, se obtiene:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_P^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2-53)$$

Aquí se distinguen los elementos matriciales del hamiltoniano para una sola partícula en los estados base y los elementos S_{ij} de la matriz de superposición. Si el conjunto base es ortonormal, entonces la matriz de superposición es unitaria. La diagonalización de la matriz hamiltoniana lleva a P autovalores y P conjuntos de coeficientes que expresan cada una de las funciones propias de P en la base dada. Entre más grande sea P , mejor la aproximación de la eigenfunción, pero más tiempo se consumirá en la diagonalización [4].

2.3.11. Método del pseudopotencial

Un conjunto base apropiado para resolver el problema de la DFT es el conjunto base de ondas planas. Cualquier eigenfunción ψ_k^n de un Hamiltoniano periódico puede ser expresada en esta base a través de un conjunto infinito de coeficientes $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$,

$$\psi_k^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2-54)$$

Una función base para $\psi_k^n(\vec{r})$ es por lo tanto:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = |K\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2-55)$$

Hay que percatarse que esta base es dependiente de \vec{k} y que todos los autoestados ψ_k^n que tienen el mismo \vec{k} pero diferente n serán expresados en la base con este valor particular de \vec{k} . Para autoestados con un \vec{k} diferente, una nueva base con este otro \vec{k} tiene que ser usada [4].

Para las ondas planas se limita el conjunto de todos los \vec{K} con la condición $K \leq K_{max}$, es decir, una esfera de radio K_{max} centrada en el origen del espacio recíproco. Todos los vectores de la red recíproca que están dentro de esta esfera se toman en el conjunto base. En lugar de K_{max} , a menudo se especifica la energía de los electrones libres correspondiente a K_{max} , y se denomina energía de corte:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (2-56)$$

Las ondas planas son ortogonales:

$$\begin{aligned} \langle \vec{K}_1 | \vec{K}_2 \rangle &= \int e^{i(\vec{K}_2 - \vec{K}_1)\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \delta(\vec{K}_2 - \vec{K}_1) \end{aligned} \quad (2-57)$$

y por lo tanto la matrix de superposición S en la ecuación 2-53 es unitaria. Los elementos de la matrix del hamiltoniano efectivo para una partícula se calculan con la base de ondas planas y la matrix resultante es diagonalizable. A cada autovalor $\epsilon^{n,\vec{k}}$ un autovector $\left[C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} \right]_{P \times 1}$ de

P valores por $C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$ corresponde. En resumen, se han encontrado P eigenfunciones diferentes con el mismo \vec{k} , pero un índice de banda diferente. Este proceso debe repetirse para tantos puntos \vec{k} que se necesiten para un muestreo lo suficientemente denso dentro de la primera zona de Brillouin [4].

2.3.12. Método de las ondas planas aumentadas (APW)

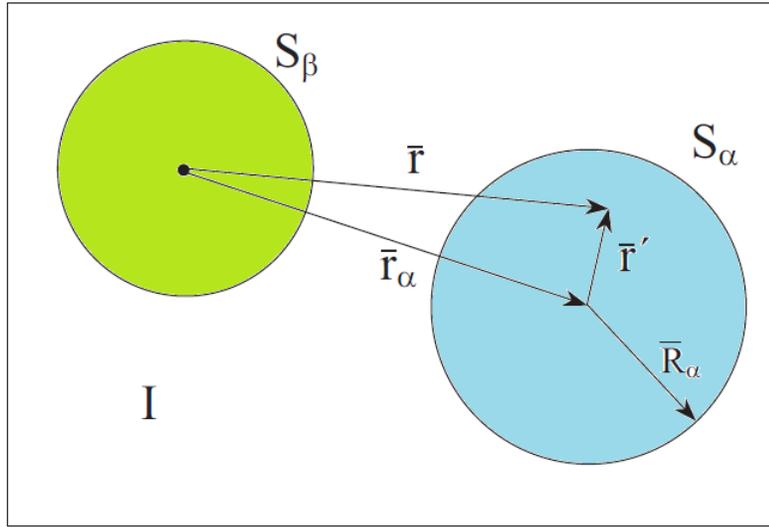


Figura 2-8.: División de la celda unitaria en regiones de *muffin tin* y la región intersticial para el caso de dos átomos. El punto negro es el origen del sistema de ejes (que puede pero no necesita coincidir con el núcleo de un átomo) [4].

Lejos del núcleo los electrones son libres y se describen con ondas planas y cerca del núcleo éstos se comportan como si estuvieran en un átomo libre, lo que permite describirlos de manera eficiente con funciones atómicas. Teniendo en cuenta lo anterior, la celda unitaria se puede dividir en esferas de radio R_α que rodean a cada átomo, llamadas *esferas de muffin tin*, y en zonas intersticiales, I , que son el espacio que queda por fuera de las esferas (ver figura 2-8). Una onda plana aumentada (APW) utilizada en la expansión de $\psi_{\vec{k}}^n$ se define como [4]:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2-58)$$

donde \vec{K} es un vector de la celda en el espacio recíproco, \vec{k} es un vector de la primera zona de Brillouin, \vec{r} es el vector de posición, V corresponde al volumen de la celda unitaria, $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ son parámetros indeterminados, $Y_m^l(\hat{r}')$ son los armónicos esféricos y $u_l^\alpha(r', E)$ son las soluciones de la parte radial de la ecuación de Schrodinger.

Si una función propia fuera discontinua, su energía cinética no estaría bien definida, por tal razón la onda plana fuera de la esfera debe coincidir en valor con la función dentro de la esfera sobre toda la superficie de esta. Para ver cómo esto es posible, se expande la onda plana en armónicos esféricos sobre el origen de la esfera del átomo α :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l \left(\left| \vec{k} + \vec{K} \right| |\vec{r}| \right) Y_m^{l*} \left(\vec{k} + \vec{K} \right) Y_m^l (\hat{r}') \quad (2-59)$$

$j_l(x)$ es la función de Bessel de orden l . Requiriendo esto que en la frontera de la esfera sea igual a la parte lm de la ecuación 2-58, dando como resultado:

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l \left(\left| \vec{k} + \vec{K} \right| R_\alpha \right) Y_m^{l*} \left(\vec{k} + \vec{K} \right) \quad (2-60)$$

Esto únicamente define el $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$, aparte del E aún no determinado. En principio, hay un número infinito de términos en la ecuación 2-59, lo que obligaría a utilizar un número infinito de $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ para que coincidan en la frontera de la esfera. Pero en la practica hay que truncar en algún valor l_{max} , siendo la mejor condición $R_\alpha K_{max} = l_{max}$. Por lo tanto, ahora está claro que los radios de *muffin* para los diferentes átomos no deberían ser demasiado diferentes: si lo fueran, no existiría un valor para l_{max} que sea adecuado para cada átomo.

Como no se ha establecido el parámetro E todavía, resulta que para describir un estado propio $\psi_k^n(\vec{r})$ de manera precisa con el método *APW*, uno tiene que establecer E igual al valor propio (o energía de banda) ϵ_k^n de ese estado. Por lo tanto, hay que comenzar con un valor estimado para ϵ_k^n y tomar esto como E . Ahora se pueden determinar las ondas planas aumentadas y construir los elementos de la matriz hamiltoniana y de la matriz de superposición. La ecuación secular ya está determinada, y nuestra supuesta ϵ_k^n debería ser una raíz de ella, pero normalmente no lo es y por consiguiente hay que tomar un nuevo valor estimado. El proceso continua hasta que una raíz $\epsilon_k^{(n=1)}$ es encontrada. Luego todo el procedimiento empieza de nuevo para $\epsilon_k^{(n=2)}$, etc [4].

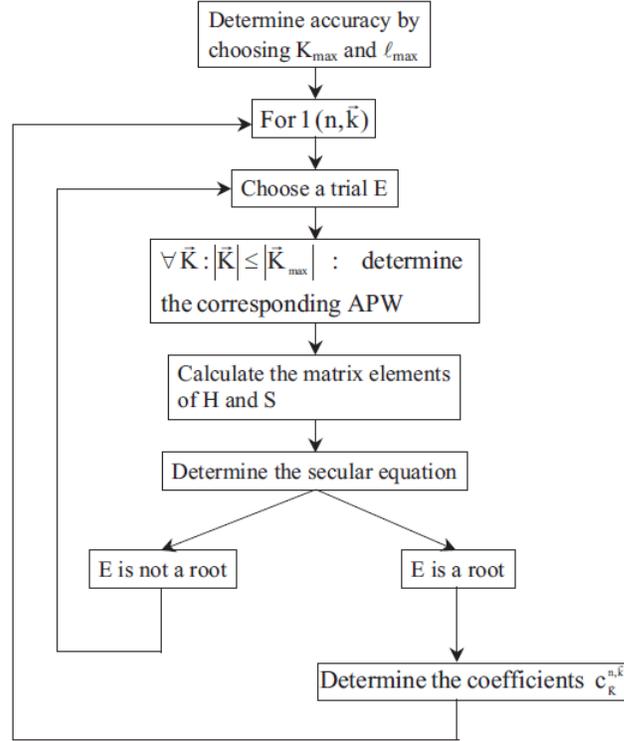


Figura 2-9.: Diagrama de flujo para el método *APW* [4].

2.3.13. Método de las ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW)

El método de ondas planas aumentadas y linealizadas permite recuperar $u_l^\alpha(r', \epsilon_k^n)$ de cantidades conocidas. Si se ha calculado u_l^α en algún valor de energía E_0 , entonces se podría expandir en series de Taylor para encontrarla en energías cercanas a E_0 :

$$u_l^\alpha(r', \epsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_k^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} \Big|_{E=E_0} + O(E_0 - \epsilon_k^n)^2 \quad (2-61)$$

Sustituyendo los primeros dos términos de la expansión en la definición de *APW* para un valor fijo de E_0 , da la definición de una *LAPW*, pero esto tiene un precio: la diferencia de energía $(E_0 - \epsilon_k^n)$ es desconocida y por lo tanto se debe introducir un término $B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ aún no determinado:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2-62)$$

Para determinar tanto $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ como $B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ se requiere que la función en la esfera coincida con la onda plana tanto en valor como en la derivada en la frontera de la esfera. Esto se

puede hacer usando una expresión similar a la ecuación 2-59 y su derivada radial, dando como resultado un sistema 2×2 que puede ser resuelto para los dos coeficientes.

La ecuación 2-62 no es la definición final de una *LAPW*, ya que si por ejemplo se desea describir un eigenestado ψ_k^n que tiene un carácter predominantemente p ($l = 1$) para un átomo α , habría que lidiar con un coeficiente $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ muy grande; por lo tanto es ventajoso escoger E_0 cerca del centro de la banda p . Esto se puede repetir para distintos valores de l y para cada átomo. En conclusión, no se debe escoger un valor universal de E_0 , sino un conjunto de valores $E_{1,l}^\alpha$ bien escogidos hasta $l = 3$. La definición final de una *LAPW* es entonces:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2-63)$$

Con el valor de $E_{1,l}^\alpha$ fijo, las funciones base se pueden calcular de una vez por todas. Ahora se puede aplicar el mismo procedimiento que se utilizó para el conjunto base de las ondas planas. Una diagonalización producirá P diferentes bandas de energía para este \vec{k} .

La precisión del conjunto base de las ondas planas fue determinada por K_{max} . Para el conjunto base *APW* o *LAPW*, no es incorrecto utilizar el mismo criterio. Sin embargo, una mejor cantidad para juzgar la precisión aquí es el producto $R_\alpha^{min} K_{max}$ entre el radio de muffin más pequeño y K_{max} [4].

3. Técnicas experimentales y teóricas

En este trabajo de investigación se fabrican dos perovskitas dobles por el método de reacción de estado sólido, luego de esto se estudia su estructura, morfología, magnetismo y estructura electrónica con diferentes técnicas tanto del campo experimental como teórico. Este capítulo describe todas las técnicas que fueron usadas en el estudio de dichos materiales.

3.1. Reacción de estado sólido

La manera más común y simple de preparar materiales en el laboratorio es el método de reacción de estado sólido. Este método consiste en mezclar juntos dos sólidos no-volátiles, los cuales reaccionan para formar el producto requerido.

El procedimiento consiste en tomar cantidades estequiométricas pesadas con precisión de los óxidos, molerlos en un mortero de ágata para obtener un tamaño de partícula pequeño y homogéneo y luego calentar en un horno durante varias horas en un crisol de alúmina [42].



Figura 3-1.: Procedimiento del método de reacción de estado sólido.

Este método requiere de una gran cantidad de energía, por eso se aplican altas temperaturas,

típicamente entre 500 °C y 2000 °C. Esto se debe a que los números de coordinación en estos compuestos iónicos son altos, variando de 4 a 12, dependiendo del tamaño y la carga del ion, y se necesita mucha energía para superar la energía de la red para que un catión pueda abandonar su posición de la red y mediante difusión moverse a un sitio diferente. Las reacciones de este tipo suelen ser muy lentas, por lo tanto aumentar la temperatura acelera la reacción a medida que aumenta la velocidad de difusión de los iones. Las reacciones de estado sólido solo pueden tener lugar en la interfaz de dos sólidos, y una vez que la capa superficial ha reaccionado, la reacción continúa a medida que los reactivos se difunden desde el bloque a la interfaz. El aumento de la temperatura permite que la reacción en la interfaz y la difusión a través del sólido sean más rápidas que a temperaturas ambiente. Aun así, la difusión suele ser el paso limitante y por eso es importante hacer una buena molienda de los óxidos precursores para obtener un tamaño de partícula pequeño y que se mezclen muy bien para maximizar el área de contacto de la superficie y minimizar la distancia que los reactivos deben difundir [42].

El número de caras de las partículas en contacto directo entre sí también se puede mejorar ejerciendo presión sobre los polvos mezclados en una prensa hidráulica. Comúnmente, la mezcla de reacción se saca del horno durante el tratamiento térmico y se vuelve a moler para poner en contacto las superficies frescas, acelerando así la reacción. Por lo general, se debe utilizar la prueba y el error para determinar las mejores condiciones de reacción, haciendo estudios constantes por difracción de rayos X en polvo para determinar la pureza de la fase [42].

3.2. Difracción de rayos X

Los rayos X forman parte del espectro electromagnético y están ubicados en el rango de 0.01-100 Å. Estos se pueden aplicar en la difracción de rayos X con una longitud de onda de $1 \sim \text{Å}$, porque de ese rango son los espaciamientos interatómicos en los sólidos cristalinos. Cuando un haz de rayos X interacciona con un material se producen diversos fenómenos ópticos y uno de ellos es la dispersión de rayos X con la misma longitud de onda del haz incidente. Los rayos X dispersos de la muestra no se distribuyen de manera uniforme en el espacio, sino como una función de la distribución de los electrones en la muestra. Así pues, las intensidades y las distribuciones espaciales de los rayos X dispersados forman un patrón de difracción que es como un mapa de la estructura cristalina del material analizado [5].

3.2.1. Ley de Bragg

Una manera de describir la difracción de rayos X es mediante la ley de Bragg que muestra diferentes picos de difracción cuando se cumple la siguiente condición:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-1)$$

los picos se observan cuando la interferencia de los diferentes rayos X difractados es constructiva, siendo n un número entero llamado el orden de reflexión, λ la longitud de la onda que incide, d la distancia entre los planos cristalinicos adyacentes del sólido y θ el ángulo de Bragg que es donde se cumple la interferencia constructiva y por ende se forman los picos de difracción [5].

En el caso de cristales perfectos medidos con instrumentación perfecta los picos de difracción deberían ser funciones delta. La función delta es un modelo simplificado que requiere un cristal perfecto sin estructura de mosaico y un haz de rayos X monocromático perfectamente colimado. El típico patrón de un espectro de difracción es ancho y esto se debe a diversas causas, como imperfecciones en el cristal y condiciones instrumentales (ver figura 3-2).

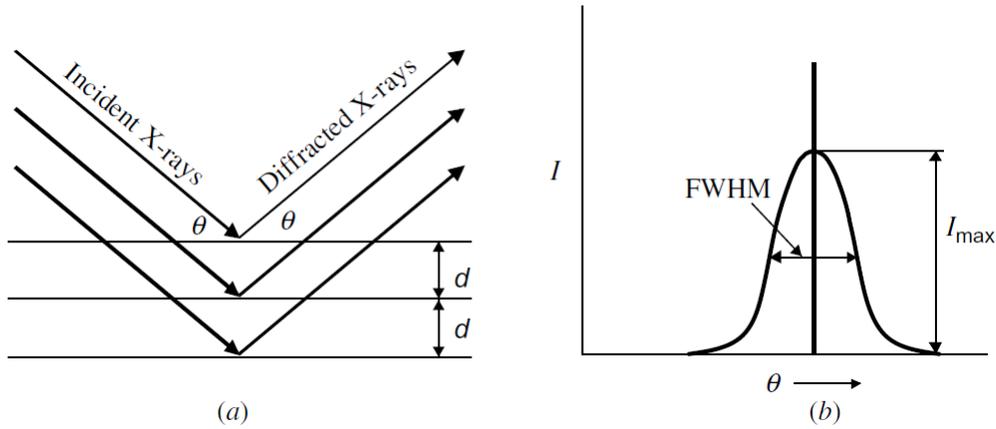


Figura 3-2.: (a) Los rayos X incidentes y los rayos X reflejados forman un ángulo θ perfecto con respecto a la normal del plano del material. (b) El pico de difracción se observa en el ángulo de Bragg θ [5].

3.2.2. Método Rietveld

Este método calcula teóricamente la intensidad total en todos los puntos del difractograma. La fórmula para calcular el valor teórico de la intensidad en el i -ésimo punto se define por:

$$y_{ci} = \mu_m^{-1} \left[\Phi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} Lp_{h\varphi} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} P_{hi} \right] + y_{bi} \quad (3-2)$$

donde μ_m es el coeficiente de absorción, Φ_{rsi} es la corrección por rugosidad superficial en el punto i , S_{φ} es el factor de escala de la fase φ , $J_{h\varphi}$ es la multiplicidad del plano hkl de la fase φ , $Lp_{h\varphi}$ es el factor de polarización de Lorentz de la fase φ , $F_{h\varphi}$ es el factor de estructura asociado al plano hkl de la fase φ , $G_{h\varphi i}$ es la función de perfil de las líneas de difracción asociadas a los planos hkl de la fase φ , P_{hi} es el valor de la función de corrección por orientación preferencial del plano hkl y y_{bi} es la contribución de la radiación de fondo

en i . Utilizando el método de los mínimos cuadrados se comparan los patrones teóricos y experimentales mediante la fórmula:

$$M = \sum_j \frac{(y_{0j} - y_{cj})}{y_{0j}} \quad (3-3)$$

con y_{0j} y y_{cj} los valores teóricos y experimentales, respectivamente. Como se tienen m parámetros de refinamiento, la fórmula se deriva parcialmente con respecto a cada uno de ellos:

$$\frac{\partial M}{\partial p_i} \quad (3-4)$$

siendo p_i cada uno de dichos parámetros [43].

3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) consta de dos partes: la consola electrónica y la columna de electrones. Desde la consola electrónica se controlan todos los ajustes del instrumento. En la columna de electrones se crea el haz de electrones, se lo enfoca en un pequeño diámetro y se lo usa para escanear la superficie de una muestra por efecto de las bobinas deflectoras. En la figura 3-3 se muestra un diagrama de la columna de electrones [6].

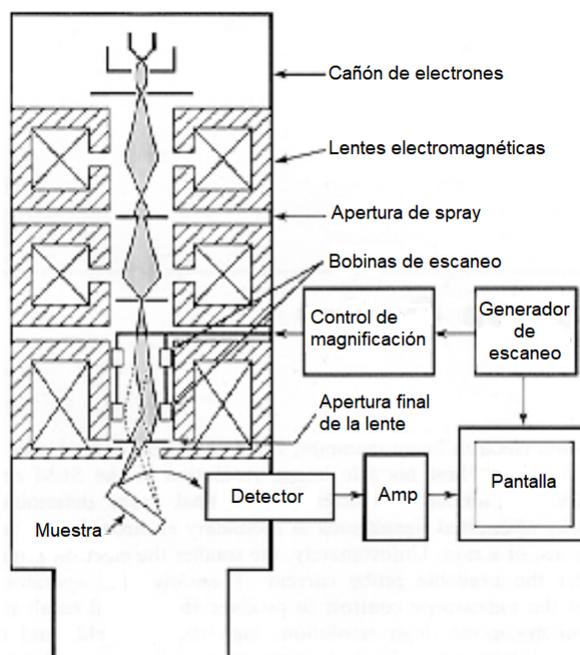


Figura 3-3.: Columna del microscopio electrónico de barrido (SEM) [6].

En el cañón de electrones se generan los electrones y se controla el número de éstos. Luego son acelerados hacia un ánodo con un voltaje que varía desde 200 V hasta 30 kV. Estando ya acelerados, los electrones son desviados de su dirección para que converjan en un punto focal mediante unas lentes electromagnéticas ubicadas a ambos lados de la columna. Básicamente estas lentes reducen el tamaño del haz hasta mil veces su tamaño original y determinan la intensidad del haz de electrones cuando golpea la muestra.

A lo largo de la columna pueden haber una o más aberturas, lo cual depende del modelo del microscopio; su función es excluir a los electrones que no cumplan con las condiciones para escanear la muestra. La apertura final de la lente ubicada debajo de las bobinas de escaneo determina el diámetro o el tamaño del punto del haz en la muestra, lo que determinará en parte la resolución y la profundidad de campo. En la parte inferior de la columna, se ubican la muestra y los controles. Los electrones secundarios de la muestra son atraídos al detector por una carga positiva.

Dentro de la columna de electrones se requiere un vacío de al menos 5×10^{-5} Torr para que el filamento de tungsteno caliente no se oxide ni se queme en presencia de aire a presión atmosférica. Otra razón para tener un alto vacío es el sistema óptico, ya que demanda un entorno bastante limpio y sin polvo. Y la última razón es que las moléculas de aire y el polvo pueden bloquear el movimiento de los electrones hacia la muestra a estudiar.

En el microscopio electrónico de barrido, la inspección visual de la superficie de un material utiliza señales de dos tipos, electrones secundarios y retrodispersados: los primeros son el resultado de la colisión inelástica y la dispersión de electrones incidentes con electrones de la muestra; estos se caracterizan por ser detectados con energías menores a 50 eV y se utilizan para observar la superficie de un material con una resolución de ~ 10 nm o superior. Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que colisionan con los átomos de la muestra y se reflejan casi por la misma trayectoria de incidencia; éstos se generan a una distancia más profunda de la superficie del material y ayudan a resolver el contraste topográfico con una resolución mayor de 1 micrón [6].

3.4. Magnetómetro de muestra vibrante

Este instrumento físico se basa en el cambio de flujo dentro de una bobina cuando una muestra magnetizada está vibrando cerca. La muestra se sujeta a una varilla no-magnética y el otro extremo de esta se sujeta a algún tipo de vibrador mecánico. Al moverse la muestra sus momentos magnéticos oscilan y estos inducen una fuerza electromotriz alterna en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra en cuestión. Al ser la fuerza electromotriz muy débil, se aumenta su señal con un amplificador lock-in que es únicamente sensible a señales en la frecuencia de vibración. El amplificador

lock-in debe estar provisto de una señal de referencia a la frecuencia de vibración, que puede provenir de un sensor óptico, magnético o capacitivo acoplado al sistema de conducción. Para calibrar el sistema se utiliza un material con un momento magnético conocido y que tenga forma y medidas similares a la muestra que se le está haciendo la medida [39].

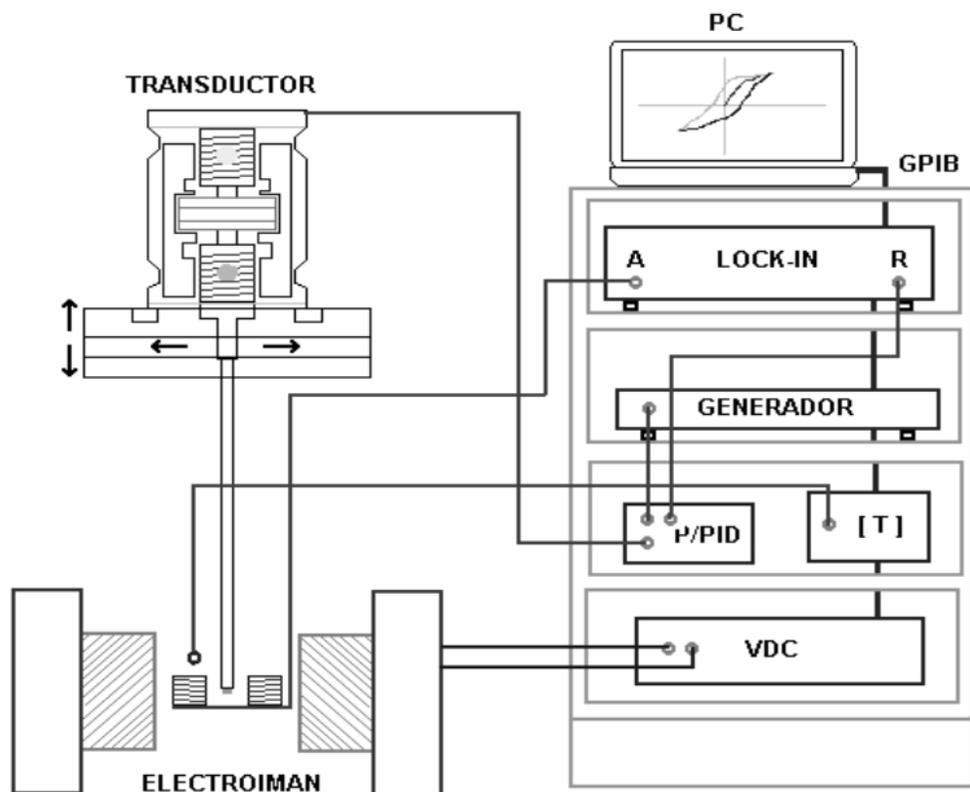


Figura 3-4.: Diagrama de bloques del magnetómetro de muestra vibrante [7].

3.5. Programa WIEN2k

El programa WIEN2k es una herramienta escrita en Fortran que permite el estudio de las estructuras electrónicas de los sólidos cristalinos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) y el método LAPW. En esta sección se exponen los procesos necesarios en el programa para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham y los parámetros que hay que tener en cuenta para hacer los cálculos [8].

3.5.1. Ciclo de inicialización

En este ciclo se calcula la densidad electrónica de la celda unitaria del sólido mediante la superposición de las densidades electrónicas de los átomos individuales. Una vez se tiene calculada la densidad del material, esta se toma como densidad inicial para iniciar un ciclo

autoconsistente. Con la ayuda del archivo de estructura se ejecuta el ciclo de inicialización, el cual está compuesto de diferentes programas [8]:

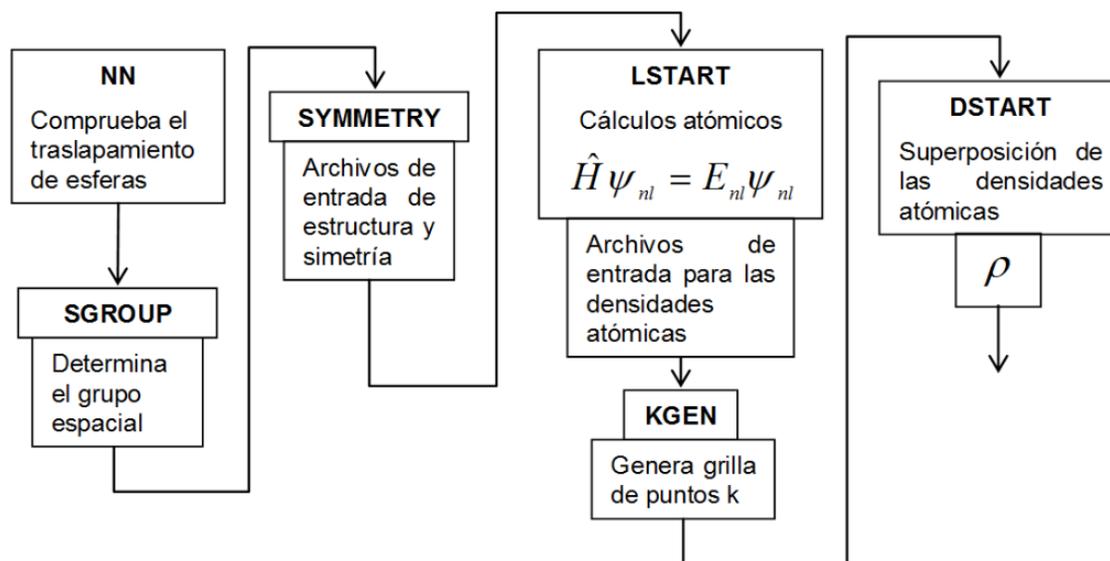


Figura 3-5.: Diagrama de flujo del ciclo de inicialización [8].

NN (nearest neighbor distances)

Con base en los datos del archivo de estructura calcula las distancias de los primeros vecinos de cada átomo y verifica que las esferas de Muffin Tin no se traslapen [8].

SGROUP

Calcula los grupos puntuales y espaciales para la estructura analizada.

SYMMETRY

A partir de la información del archivo de estructura crea las operaciones de simetría de los grupos espaciales, establece los grupos puntuales de cada sitio atómico y produce la expansión LM para los armónicos esféricos y para las matrices de rotación.

LSTART

Produce las densidades atómicas y determina cómo se emplean los orbitales en los cálculos de la estructura de la banda.

KGEN

Genera una malla de puntos k en la zona de Brillouin (BZ).

DSTART

Genera una densidad de inicio para el ciclo autoconsistente (ver figura 3-6) mediante la superposición de las densidades atómicas generadas por el programa lstart.

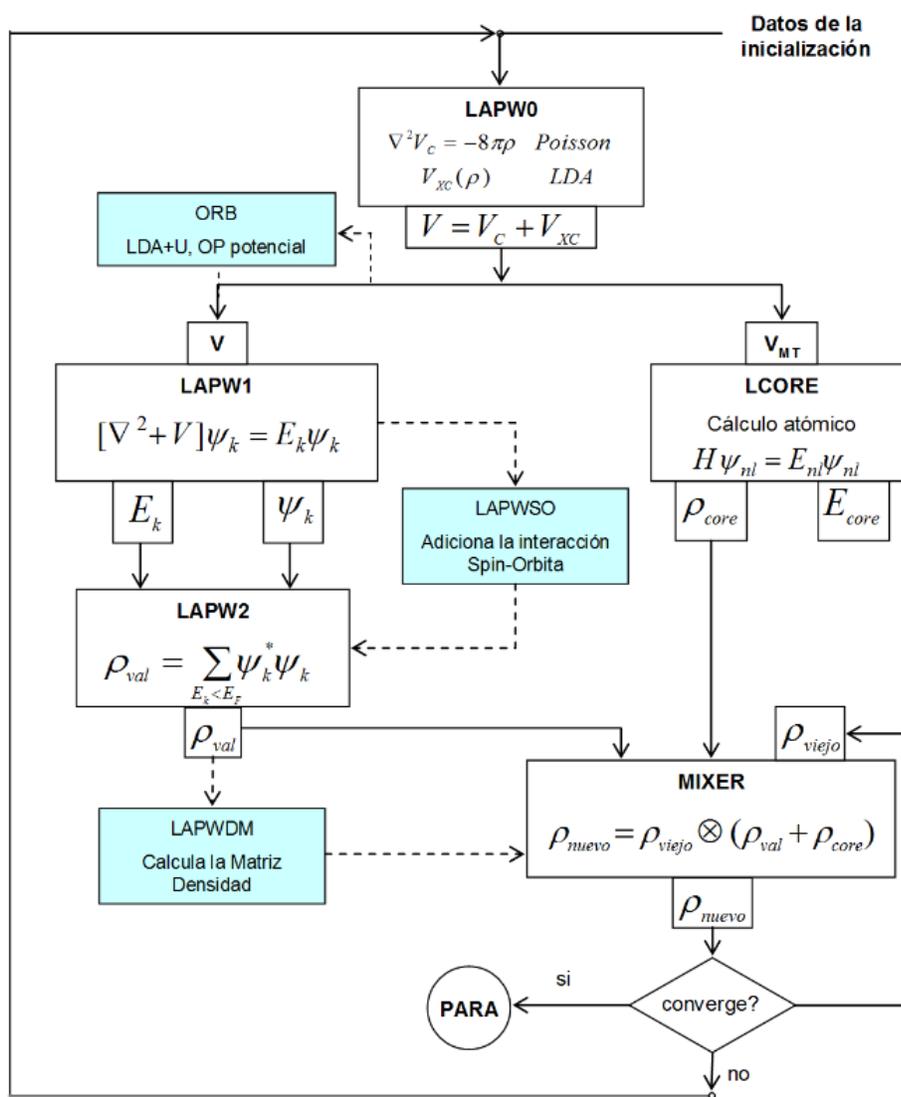


Figura 3-6.: Diagrama de flujo del ciclo autoconsistente [8].

El ciclo autoconsistente se basa en los siguientes pasos [44]:

- **LAPW0:** Genera el potencial desde la densidad calculada.
- **LAPW1:** Calcula los valores propios y los vectores propios de las bandas de valencia.
- **LAPW2:** Calcula las densidades de valencia a partir de los vectores propios.

- **LCORE:** Calcula los valores propios para los estados de coraza y las correspondientes densidades.
- **MIXER:** Mezcla las densidades antes y después de cada ciclo.

4. Compuesto Ba_2YSbO_6

En este capítulo se hace un estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas, ópticas y electrónicas de la perovskita doble Ba_2YSbO_6 .

4.1. Análisis estructural y morfológico.

Mediante el método de reacción de estado sólido se sintetizó la perovskita Ba_2YSbO_6 . Para obtener el material se realizó la siguiente reacción química:



Con base en la fórmula química del material se realizaron los cálculos estequiométricos para preparar un gramo. Hay que tener en cuenta que antes de pesarlos en la balanza es necesario calentarlos a $100\text{ }^\circ C$ durante unos 20 minutos, porque estos reactivos son higroscópicos, y así evitar desajustes en el proceso de formación de la estructura. Los óxidos utilizados en la reacción de estado sólido y su pureza química se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4-1.: Óxidos usados para la síntesis por reacción en fase sólida de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Óxido	Pureza
$BaCO_3$	99.8 %
Sb_2O_3	99 %
Y_2O_3	99.99 %

Los pasos a seguir para conocer las cantidades estequiométricas de cada reactivo se dan a continuación:

- Se calcula la masa molecular del compuesto:

$$2 \times (137,327\text{ g/mol}) + 121,76\text{ g/mol} + 88,90585\text{ g/mol} + 6 \times (15,9994\text{ g/mol}) = 581,3163\text{ g/mol}$$

- Se divide la cantidad a preparar entre la masa molecular del compuesto:

$$1\text{ g} / (581,3163\text{ g/mol}) = 1,7202 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

- Se calcula la cantidad de masa requerida de cada reactivo:

$$BaCO_3 = 197,3359 \text{ g/mol} \times (1,7202 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times 2 = 0,6710 \text{ g}$$

Teniendo en cuenta que este reactivo tiene el 99.8 % de pureza, se procede de la siguiente forma:

$$0,6710 \text{ g} + (0,6710 \text{ g} - (0,6710 \text{ g} \times 0,998)) = 0,6803 \text{ g}$$

y se repite el mismo procedimiento para los óxidos restantes.

La cantidad necesaria para la fabricación de 1 gramo de la muestra de Ba_2YSbO_6 se muestra en la tabla 4-2:

Tabla 4-2.: Cantidades necesarias de los óxidos precursores para la fabricación de 1 gramo de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Óxido	Cantidad [Gramos]
$BaCO_3$	0.6803
Sb_2O_3	0.2533
Y_2O_3	0.1942

Ya conocidas las masas necesarias de cada uno de los reactivos, se procede a moler durante tres o cuatro horas la mezcla de todos los óxidos en un mortero de ágata para obtener un tamaño de partícula pequeño y homogéneo; este paso es vital para que el proceso de difusión de los átomos sea exitoso y se dé la formación de la estructura. Luego de la molienda, se coloca la muestra en un crisol de alúmina y se lleva al horno para el tratamiento térmico.

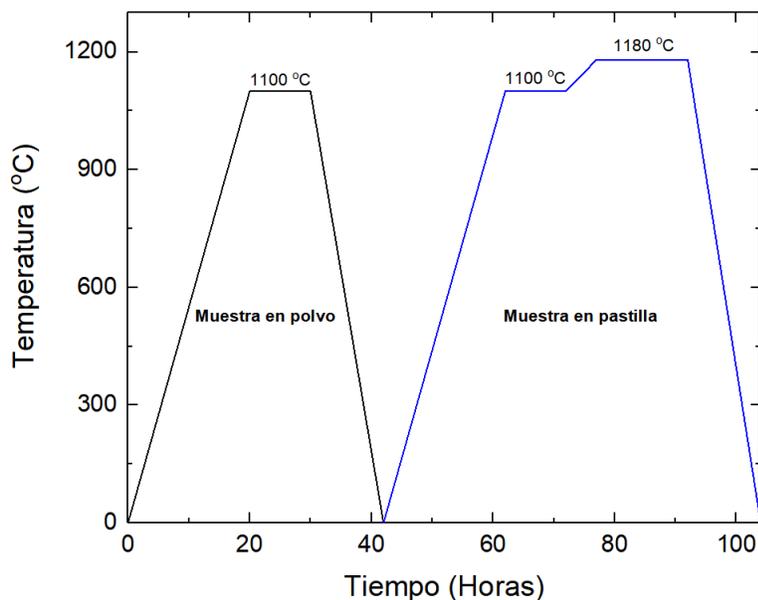


Figura 4-1.: Tratamiento térmico de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Al material se le hicieron dos tratamientos térmicos, uno en polvo y otro en pastilla (ver figura 4-1). Justo después del primer tratamiento térmico la muestra se volvió a moler y se empastilló para refrescar y aumentar el número de caras de las partículas en contacto y también para hacer más cortos los caminos de difusión.

Inmediatamente a continuación del tratamiento térmico la muestra fue llevada al difractómetro de rayos X para estudiar su estructura. Con ayuda del software *X'Pert HighScore Plus* [45] se analizó el difractograma y se identificó la fase de la estructura que efectivamente correspondía a la perovskita doble Ba_2YSbO_6 .

4.1.1. Refinamiento Rietveld de la perovskita Ba_2YSbO_6

El difractograma se midió entre 10 y 90 grados en 2θ con las condiciones de un tiempo de escaneo de 2 segundos y un paso de 0.01 grados. En la figura 4-2 se observa el resultado de la medida:

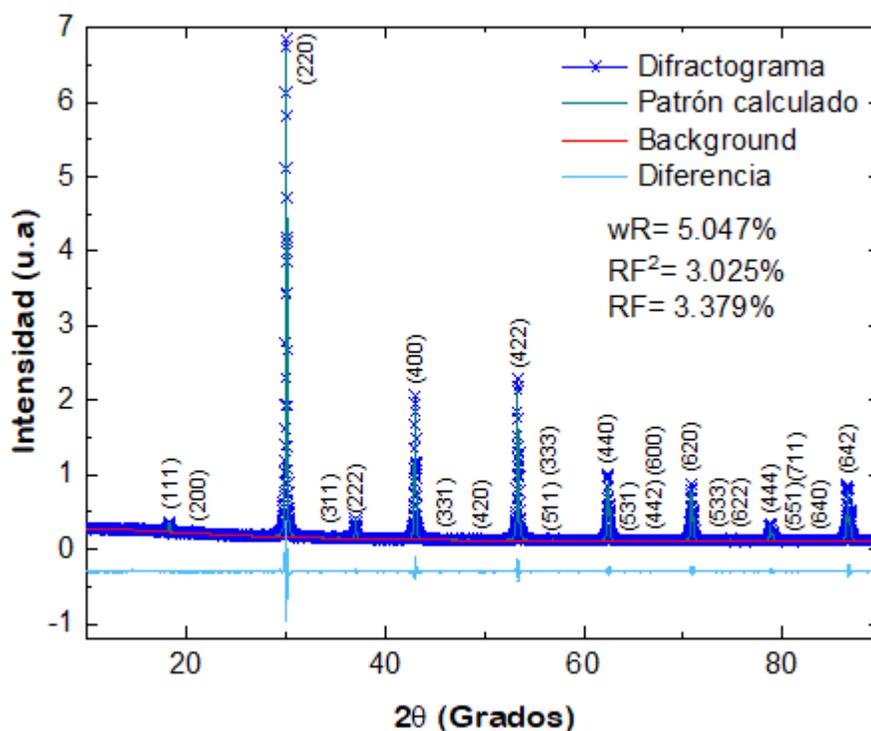


Figura 4-2.: Patrón de difracción y refinamiento Rietveld de la perovskita doble Ba_2YSbO_6 .

En el difractograma se pueden apreciar picos de alta intensidad los cuales son distintivos de una perovskita cúbica primitiva, así como también planos de reflexiones débiles que son típicos de una superestructura. Para caracterizar el material estructuralmente se efectuó el refinamiento Rietveld con el programa GSAS-II [46]. El parámetro $wR = 5,047\%$ da

cuenta del buen ajuste del refinamiento, lo cual también se puede constatar en la figura 4-2 observando la línea de la diferencia entre el difractograma experimental y el patrón calculado. El resultado del refinamiento muestra que el material Ba_2YSbO_6 es de estructura cúbica con grupo espacial Fm-3m (#225), lo que insinúa que el catión Ba con el radio iónico más grande ocupa el sitio A de la superestructura y los cationes Y y Sb ocupan los sitios B' y B'', respectivamente. En la figura 4-2 también se distingue la presencia de los planos de reflexión (111), (311), (331), (333) y (511) que indican claramente la formación de una perovskita doble con ordenamiento catiónico. Por lo tanto, los cationes Y^{3+} y Sb^{5+} se ubican de manera alternada en las posiciones octaédricas del material en las tres direcciones cristalográficas. Los parámetros estructurales que caracterizan a la perovskita Ba_2YSbO_6 conseguidos a través del refinamiento Rietveld se reportan en la tabla 4-3.

Tabla 4-3.: Parámetros cristalográficos obtenidos a través del refinamiento para la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Parámetros de red [\AA]	Ángulos [Grados]	Grupo espacial	Volumen de la celda [\AA^3]
a=8.409884±0.000156	$\alpha=90$	$Fm\bar{3}m$ (#225)	594.799±0.033
b=8.409884±0.000156	$\beta=90$		
c=8.409884±0.000156	$\gamma=90$		

Las posiciones atómicas y las posiciones de Wyckoff se muestran en la tabla 4-4 porque son fundamentales en la caracterización estructural de los sólidos cristalinos. Las letras a, b, c y e son las letras de Wyckoff que determinan todos los puntos para los cuales los grupos de simetría de los sitios cristalográficos son subgrupos conjugados del Fm-3m [47], y el número de puntos equivalentes que acompaña a las letras de Wyckoff se conoce como multiplicidad de las posiciones de Wyckoff.

Tabla 4-4.: Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Átomos	Posiciones de Wyckoff	x	y	z
Ba	8c	0.25000	0.25000	0.25000
Y	4a	0.00000	0.00000	0.00000
Sb	4b	0.50000	0.50000	0.50000
O	24e	0.26319±0.00084	0.26319±0.00084	0.26319±0.00084

Con el programa SPuDS [48] se predijo la estructura de la perovskita Ba_2YSbO_6 , ingresando la composición y los estados de oxidación de cada ion. El programa arrojó bastante información sobre el material en cuestión, pero un dato importante fue el factor de tolerancia ya que tuvo un valor de 0.9803, el cual difiere en un 2.1% de 1 que es el valor para una perovskita cúbica, lo que sugiere algún tipo de desviación del ideal. Para entender el porqué de

esta diferencia, se graficó la estructura de la perovskita Ba_2YSbO_6 con ayuda del programa VESTA [49], utilizando la información del refinamiento.

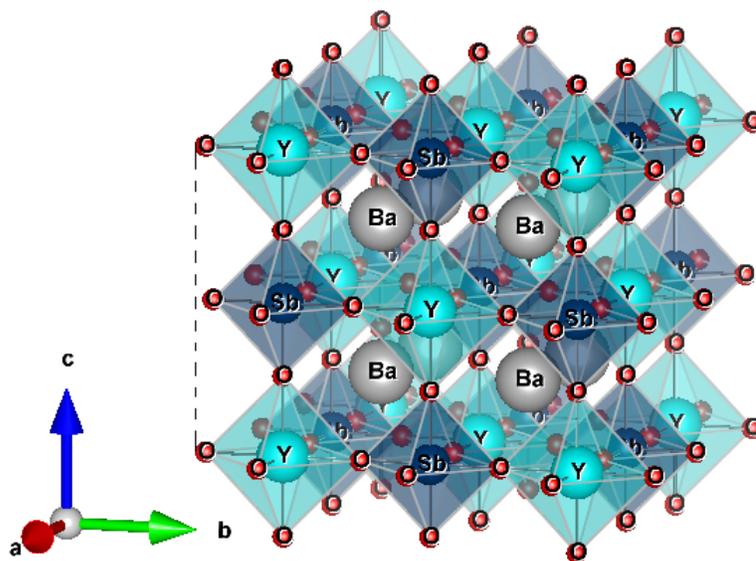


Figura 4-3.: Estructura cristalina de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

En el esquema de la celda unitaria se puede observar que el octaedro SbO_6 es levemente más pequeño que el octaedro YO_6 y esto se explica por la diferencia en los radios iónicos de los dos cationes que es del 35 %, además de que el programa VESTA también permite medir las distancias de enlace, lo que mostró que el enlace $Sb-O$ mide 1.997 \AA y el enlace $Y-O$ mide 2.207 \AA , siendo esta medida constante en sus respectivos octaedros y en consecuencia no presentando ningún tipo de distorsión. A pesar de lo anteriormente expuesto la perovskita mantiene su estructura cúbica.

4.1.2. Análisis de la microestructura de superficie y de composición

La figura 4-4 revela la microestructura superficial de una sección de la perovskita Ba_2YSbO_6 . La parte (a) de la figura 4-4 corresponde a una imagen tomada con la información de los electrones secundarios, mientras que la parte (b) fue tomada de los electrones retrodispersados de la muestra; ambas imágenes tienen una magnificación de 40000 X y dan a conocer la misma zona de la superficie del material.

La imagen de los electrones secundarios muestra una distribución aleatoria de granos poliédricos con diferentes tamaños. Por otro lado, la imagen de los electrones retrodispersados no presenta diferencias significantes en el contraste entre los granos, insinuando que la composición química es la misma para todos. Tanto en la figura (a) como en la (b) se puede apreciar evidencia de porosidad en la muestra, así como también una gran variedad de ta-

maños en los granos, lo que sugiere que la muestra debió ser expuesta a un mayor tiempo en el tratamiento térmico para que las partículas se hubieran difundido mejor, permitiendo la formación de cuellos entre los granos y disminuyendo con esto las cavidades que ponen de manifiesto la porosidad.

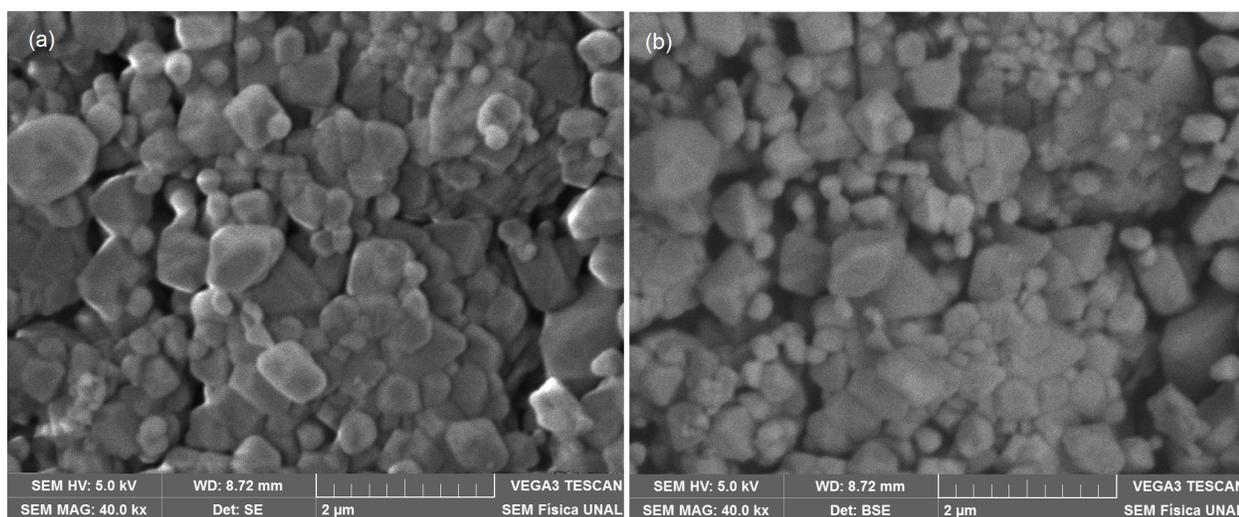


Figura 4-4.: Micrografías SEM de la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) Electrones secundarios. (b) Electrones retrodispersados.

Los granos fueron medidos con la ayuda del programa ImageJ [50], el cual usa el método del intercepto, revelando con esto que las longitudes de los ejes ecuatoriales de los diversos granos varían desde $0.2 \mu m$ en los más pequeños hasta $1 \mu m$ en los más grandes. El resultado del estudio dio un valor promedio del tamaño de grano de $0.38426 \mu m$.

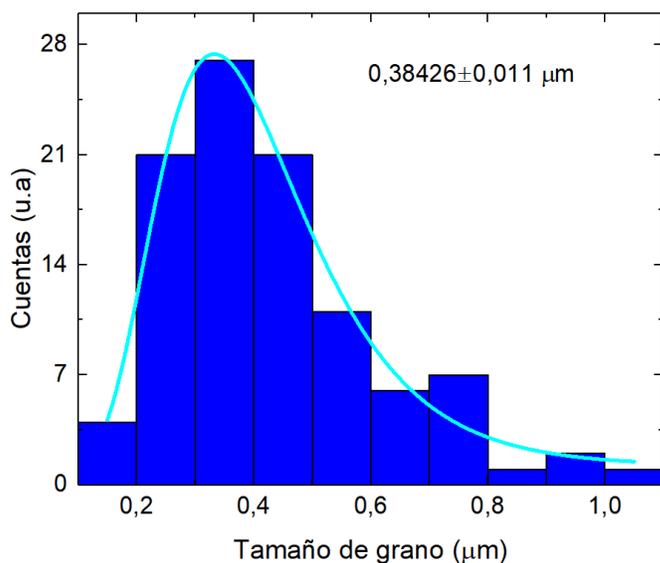


Figura 4-5.: Estimación del tamaño de grano para la muestra de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Para conocer la composición teórica de cada elemento según la estequiometría propuesta para la muestra estudiada, se calcula la masa por elemento dentro del compuesto y luego se compara con la masa molecular de la fórmula Ba_2YSbO_6 :

- Para el Bario se tiene:
 $Ba_2 = 2 \times (137,327 \text{ g/mol}) = 274,654 \text{ g/mol}$
 Por lo tanto el porcentaje de Bario es,
 $\%Ba = (100 \times 274,654 \text{ g/mol}) \div (581,31625 \text{ g/mol}) = 47,25 \%$
- Para el Itrio se tiene:
 $Y = 1 \times (88,90585 \text{ g/mol}) = 88,90585 \text{ g/mol}$
 Por lo tanto el porcentaje de Itrio es,
 $\%Y = (100 \times 88,90585 \text{ g/mol}) \div (581,31625 \text{ g/mol}) = 15,29 \%$
- Para el Antimonio se tiene:
 $Sb = 1 \times (121,76 \text{ g/mol}) = 121,76 \text{ g/mol}$
 Por lo tanto el porcentaje de Antimonio es,
 $\%Sb = (100 \times 121,76 \text{ g/mol}) \div (581,31625 \text{ g/mol}) = 20,95 \%$
- Para el Oxígeno se tiene:
 $O_6 = 6 \times (15,9994 \text{ g/mol}) = 95,9964 \text{ g/mol}$
 Por lo tanto el porcentaje de Oxígeno es,
 $\%O = (100 \times 95,9964 \text{ g/mol}) \div (581,31625 \text{ g/mol}) = 16,51 \%$

Experimentalmente se hizo un análisis EDX para semicuantitativamente comprobar si la composición química del material corresponde a la estequiometría propuesta.

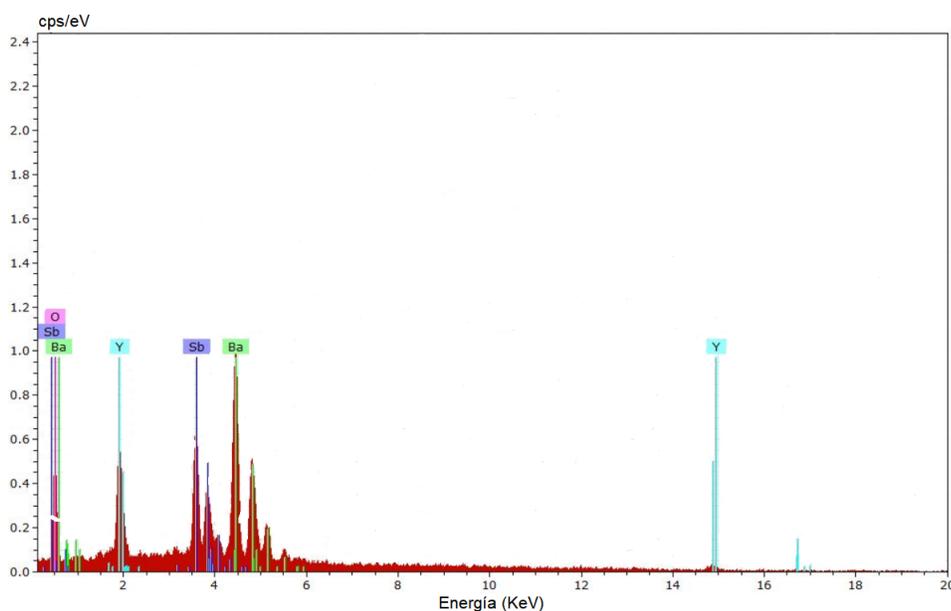


Figura 4-6.: Análisis EDX de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Los picos que se observan en la figura 4-6 corresponden a emisiones de energía debidas a transiciones entre las capas M-L y L-K, con valores de energía relacionados a transiciones entre las capas electrónicas del Ba, Y, Sb y O, lo que permite afirmar que no hay impurezas de otros elementos. En la tabla 4-5 se comparan los valores teóricos y experimentales de la composición química.

Tabla 4-5.: Composición química para la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Elemento	% Experimental	% Teórico	Comparación porcentual
Ba	49.26	47.25	4.25
Y	16.39	15.29	7.19
Sb	21.70	20.95	3.58
O	12.65	16.51	23.38

El oxígeno es un elemento liviano y la técnica EDX funciona bien para elementos con un número atómico grande, de tal forma que presenta dificultades en la resolución de este tipo de elementos. El error porcentual para el resto de elementos no fue alto y por ende se puede afirmar que la muestra analizada posee fase pura.

4.2. Respuesta magnética

Para una muestra de 22.2 mg del material Ba_2YSbO_6 se hicieron medidas de magnetización en función de la temperatura. En la figura 4-7 se muestra la respuesta del material para campos bajos.

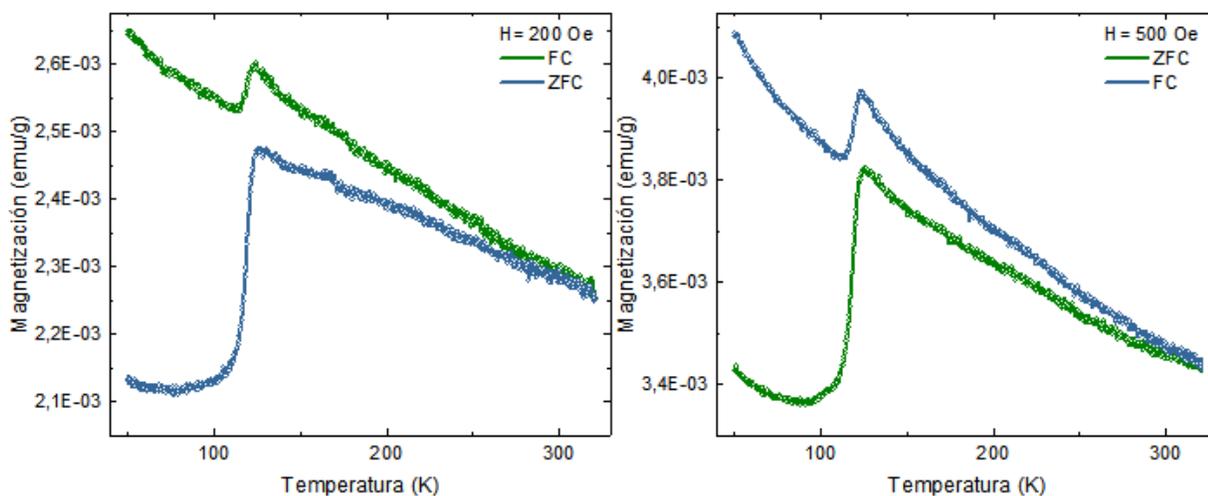


Figura 4-7.: Medidas de magnetización en función de la temperatura para campos bajos de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Las medidas fueron hechas en el rango de 50 K a 320 K siguiendo los procedimientos de zero field cooled (ZFC) y field cooled (FC). A pesar del ordenamiento catiónico discutido en la sección 4.1.1 en las gráficas de la figura 4-7 se puede apreciar que se produce una marcada tendencia irreversible, tal que la separación entre los modos ZFC y FC crece con el aumento del campo \vec{H} . En el modo ZFC los momentos magnéticos se congelan a una temperatura baja y aunque están orientados de manera aleatoria, existe una magnetización neta ya que algunos momentos están alineados en la dirección del campo externo. Al aumentar la temperatura se rompen algunas correlaciones entre los dominios magnéticos, provocando sutilmente la disminución de la magnetización, y este comportamiento se presenta tanto en la curva ZFC como en la FC. No obstante, la magnetización aumenta de manera abrupta en el rango de 100 a 125 K y luego decae aproximadamente con el inverso de la temperatura. Para determinar la temperatura en donde el compuesto presenta un comportamiento anómalo, se calculó la derivada de la susceptibilidad para cada uno de los campos, tanto en el modo ZFC como en FC.

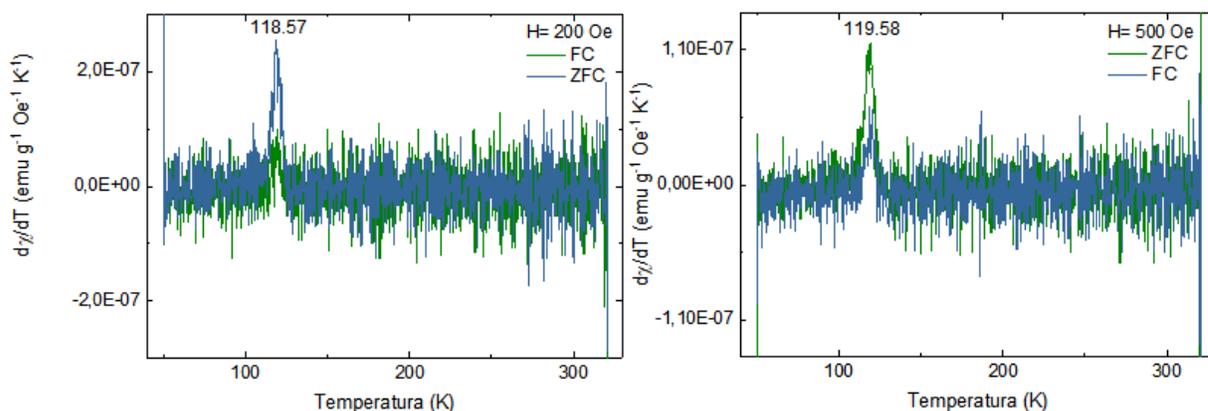


Figura 4-8.: Derivada de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para campos bajos de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

De la figura 4-8 se concluye que la muestra estudiada presenta una anomalía en el intervalo de temperatura de 118.57 K a 119.58 K. Como se verá más adelante, el material evidencia un carácter de tipo ferromagnético durante todo el régimen de temperatura que fue estudiado en la presencia de campos magnéticos bajos. La anomalía que se ve en la respuesta magnética en los picos sobresalientes de la derivada de la susceptibilidad magnética y que se manifiesta como un aumento brusco del momento magnético total del material puede interpretarse como una reentrada espontánea de la disposición preferencial de los dominios ferromagnéticos en la dirección de aplicación del campo magnético externo. Este cambio espontáneo de la magnetización del material puede estar asociado con la existencia de una transición de fase que se produce en este intervalo de temperatura y que se manifiesta de forma diferente, dependiendo del método de medida. En el rango de 50 a 80 K se observa una disminución de la magnetización con una tendencia más marcada en la curva FC que

en la ZFC porque en esta última el previo congelamiento de la muestra afecta de manera especial la respuesta magnética del sistema. Por esta razón el análisis magnético se enfocará en el modo FC donde el ferromagnetismo que se presenta en $T \sim 119$ K podría ser causado por el efecto antiferromagnético producido en el intervalo de 50 a 80 K. Este antiferromagnetismo se puede deber a la existencia de algún tipo de ordenamiento polar, acompañado de distorsiones octaédricas debidas al movimiento de los cationes Y^{3+} y Sb^{5+} , las cuales en principio producirían cambios transitorios en la simetría cristalina del material, resultando en un sistema antiferromagnético frustrado, lo que justificaría la marcada existencia de la irreversibilidad magnética [51] observada en la figura 4-7.

En la figura 4-9 se estudia la magnetización del material en función de la temperatura para campos altos.

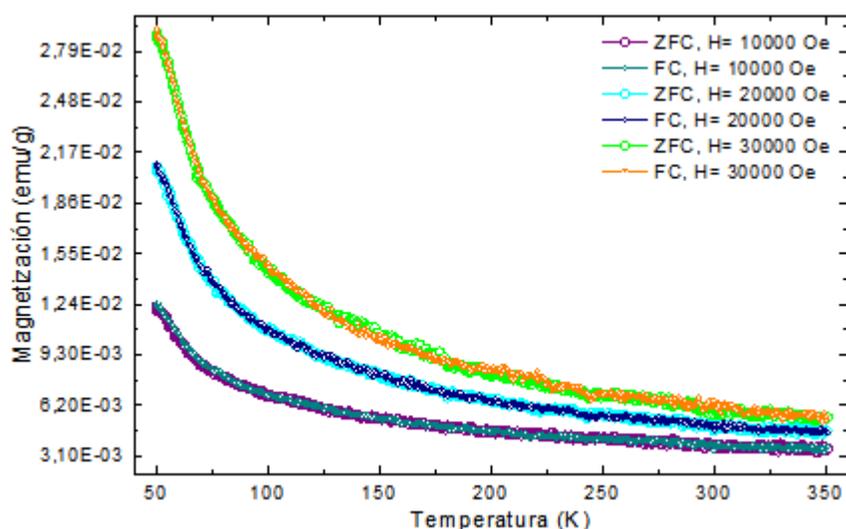


Figura 4-9.: Medidas de magnetización en función de la temperatura para campos altos de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Claramente se detalla que la irreversibilidad magnética entre las respuestas FC y ZFC y la transición de ruptura antiferromagnética observada en $T \sim 119$ K en presencia de campos bajos desaparecen. Este comportamiento se produce porque los campos magnéticos altos hacen que el ferromagnetismo del sistema prevalezca sobre los mecanismos de corto alcance que dan lugar a la frustración y al antiferromagnetismo débil observado a bajas temperaturas con campos bajos.

La figura 4-10 representa la magnetización en función del campo aplicado hasta 30 kOe. A bajas temperaturas (50 K), el material muestra un comportamiento ferromagnético débil para campos aplicados inferiores a 0.39133 kOe, mientras que a altas temperaturas (200 K y 300 K), prevalece el comportamiento de histéresis, pero está restringido a campos aplicados

inferiores a 0.29797 kOe, como se muestra en la figura 4-11.

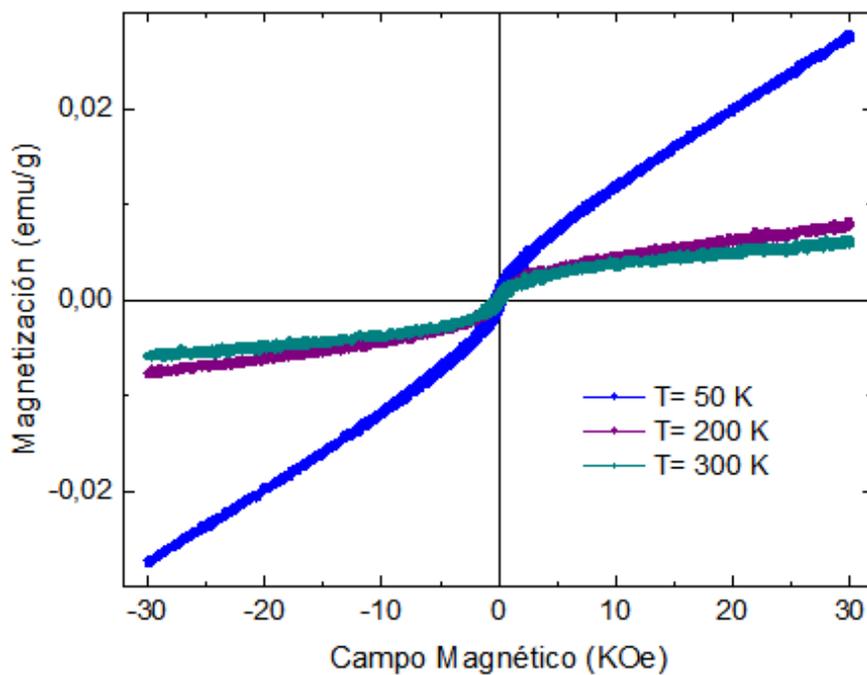


Figura 4-10.: Medidas de magnetización en función del campo magnético para $T= 50, 200$ y 300 K de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

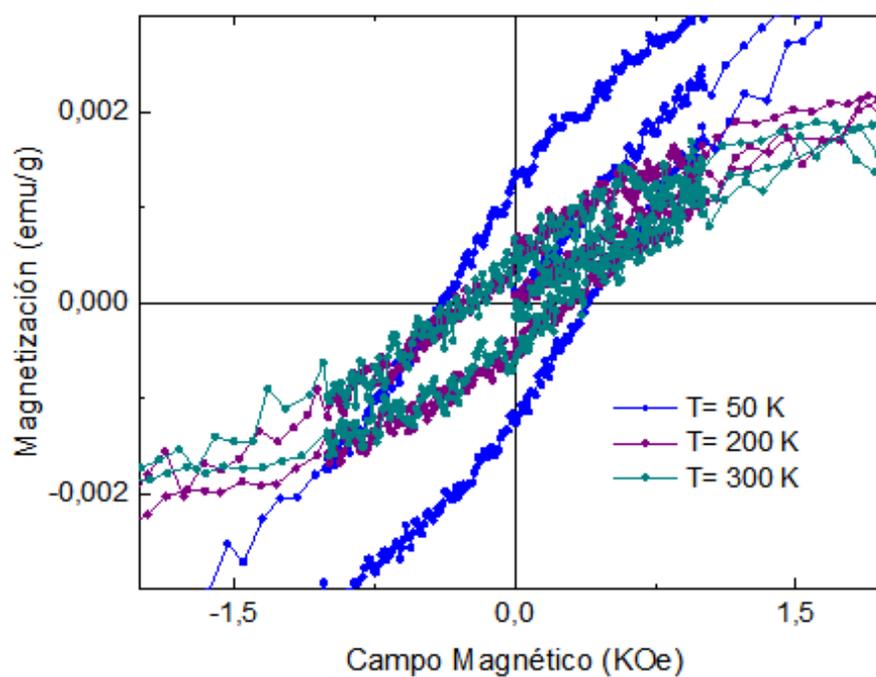


Figura 4-11.: Aumento de la curva de magnetización en función del campo magnético para observar el ferromagnetismo débil de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

En la tabla 4-6 se muestran los valores de la magnetización de remanencia y del campo coercitivo para las distintas temperaturas.

Tabla 4-6.: Valores de la magnetización de remanencia y del campo coercitivo para $T = 50, 200$ y 300 K para la muestra de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Temperatura [K]	M_R [emu/g]	H_C [kOe]
50	0.0013629	0.391337
200	6.1386 E-4	0.279972
300	6.7153 E-4	0.297979

Para campos más grandes que los mencionados en la tabla 4-6, la magnetización adopta aproximadamente un comportamiento lineal sin evidencia de saturación. Esto se puede deber a la gran cantidad de granos de tamaño submicrométrico que se discutió en la sección 4.1.2, los cuales pudieron aportar una fuerte contribución superparamagnética debida a la alta densidad superficial que incrementa el momento magnético total de las partículas con respecto a los momentos magnéticos individuales a nivel atómico [52]. Esto significa que el comportamiento decreciente de la magnetización con el aumento de la temperatura (observado en la figura 4-9) corresponde a la tendencia superparamagnética del material en el régimen de campo alto, que no resta el carácter ferromagnético del material que se caracteriza por la respuesta de histéresis observada en la figura 4-11 para campos magnéticos bajos.

Se podría esperar que la perovskita Ba_2YSbO_6 no presente un comportamiento de tipo ferromagnético, porque el Ba^{2+} es un elemento no-magnético, el Y^{3+} es un elemento paramagnético con un electrón $4d^1$ disponible para contribuir a la magnetización, aunque sus similitudes con las tierras raras podrían dar origen a propiedades exóticas cuando actúa como un componente sustancial de los materiales de tipo perovskita [53]; y el Sb^{5+} es un elemento diamagnético con $5p^3$ orbitales en su última capa electrónica. Adicionalmente, como se verá en las secciones 4.3 y 4.4, el Ba_2YSbO_6 se comporta como un material aislante, lo que de alguna manera contrasta con el ferromagnetismo observado. En relación con el carácter de aislante ferromagnético mostrado por la perovskita Ba_2YSbO_6 , este tipo de comportamiento ha sido reportado en la perovskita doble Ba_2NaOsO_6 , la cual ha sido caracterizada como aislante ferromagnético $5d^1$, donde la naturaleza magnética se atribuye a las fuertes interacciones spin-orbita [54]. Como en el caso del material Ba_2YSbO_6 , el Ba_2NaOsO_6 presenta una estructura cúbica a temperatura ambiente, pero el ferromagnetismo se reporta a temperaturas por debajo de los 8 K con paramagnetismo en $T > 8$ K. La manifestación de la respuesta ferromagnética en un material aislante le confiere posibles aplicaciones en la industria de la espintrónica, como las uniones de dispositivos magnéticos y cuánticos de Josephson sin disipación, entre otros [55]. El tipo de interacción que puede dar lugar al ordenamiento magnético observado se tratará en la sección 4.4.

4.3. Reflectancia difusa

Se llevaron a cabo medidas de reflectancia difusa en función de la longitud de onda en el rango de 200 a 2500 nm con un paso de 1 nm. Uno de los propósitos de este trabajo de investigación es hacer cálculos teóricos de las densidades de estados y de las bandas electrónicas cerca del nivel de Fermi para tener una idea de la brecha de energía entre la zona de valencia y la zona de conducción, pudiendo así comparar con la estimación experimental que nos permite esta técnica de propiedades ópticas. En la figura 4-12 se presentan las medidas de la reflectancia.

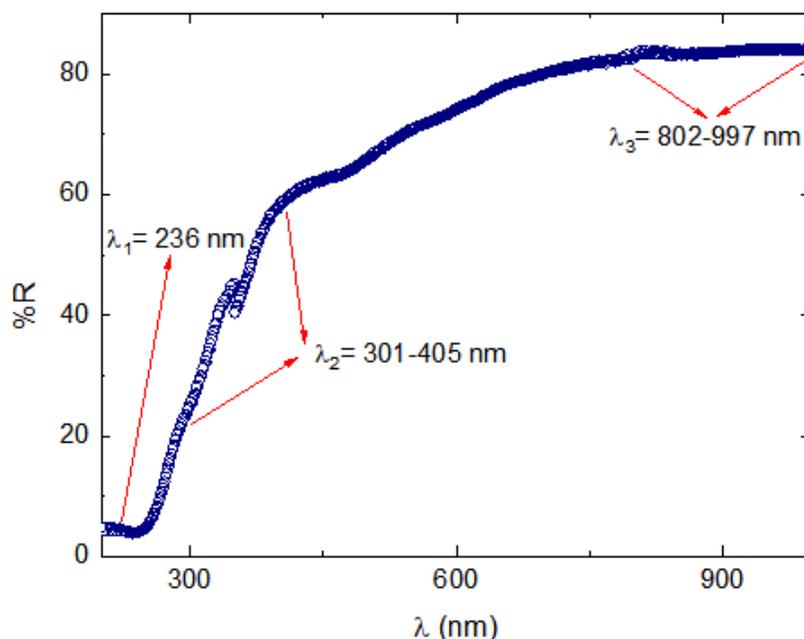


Figura 4-12.: Medidas de reflectancia para la perovskita Ba_2YSbO_6 .

En el material se producen excitaciones relacionadas a ciertas vibraciones moleculares que se dan adentro de la celda unitaria Ba_2YSbO_6 , debido a que la muestra absorbe radiación UV-Vis-NIR. Directamente de la gráfica tres regiones se identifican para los valores $\lambda_1 = 236$ nm, $\lambda_2 = 301 - 405$ nm y $\lambda_3 = 802 - 997$ nm, los cuales corresponden a los valores de energía $E_1 = 5,25$ eV, $E_2 = 3,06 - 4,13$ eV y $E_3 = 1,24 - 1,56$ eV. La existencia de estas tres regiones en el espectro es esperada para este material en razón de sus características estructurales, ya que la simetría de sus posiciones atómicas como perovskita doble, sugiere una representación irreducible de vibraciones dada por:

$$7A_g(R) + 7B_{1g}(R) + 5B_{1g}(R) + 5B_{2g}(R) + 8A_u(R) + 7B_{1u}(IR) + 9B_{2u}(IR) + 9B_{3u}(IR) \quad (4-2)$$

de las cuales cinco se observan por espectroscopía Raman y tres mediante espectroscopía de radiación infrarroja. En el espectro de reflectancia difusa, los regímenes de energía obtenidos

están estrechamente asociados con los enlaces moleculares y las hibridaciones entre orbitales electrónicos $O(2p) - Ba(6s)$, $O(2p) - Y(4d)$ y $O(2p) - Sb(5p)$.

Para establecer experimentalmente la brecha de energía se utilizó el método de Kubelka-Munk [10]. En la figura 4-13 se presenta el resultado de la aplicación de este método a los datos experimentales.

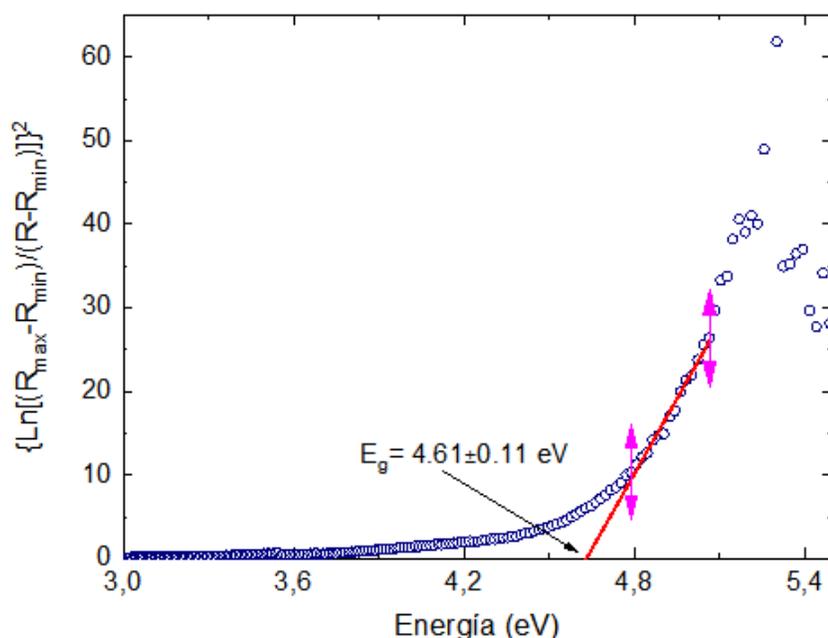


Figura 4-13.: Método de Kubelka-Munk para determinar la brecha de energía entre la zona de valencia y la zona de conducción de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

En la curva se grafica $\{\ln [(R_{max} - R_{min}) / (R - R_{min})]\}^2$ en función de $h\nu$, donde R representa la medida de la reflectancia, R_{min} y R_{max} son los valores mínimo y máximo de esta, y $h\nu$ es la energía absorbida. El valor de la brecha de energía obtenido fue de $E_g = 4,61 \pm 0,11$ eV, el cual es un valor típico de los materiales aislantes.

4.4. Propiedades electrónicas

El estudio de las propiedades estructurales y electrónicas del material Ba_2YSbO_6 se realizó con el programa Wien2k [44], que se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [56, 57], el cual ha demostrado ser una herramienta efectiva en las predicciones de estas propiedades. El programa Wien2k implementa el método de las ondas planas aumentadas (LAPW), lo que garantiza una buena precisión en los cálculos de la estructura de bandas. Asimismo, se consideró un potencial de intercambio y correlación mediante el uso de la aproximación del gradiente generalizado (GGA). El parámetro de red se obtuvo teóricamente

a través de la minimización de la energía con respecto al volumen de la celda unitaria. Los cálculos se llevaron a cabo considerando una estructura de perovskita cúbica con grupo espacial Fm3m (#225). El valor utilizado de la energía que separa los estados de valencia y core fue de -7.0 Ry y el criterio de convergencia usado en el cálculo de las energías fue de 0.0001 Ry. El momento angular máximo para el desarrollo de los armónicos esféricos en las esferas de Muffin Tin fue de $L_{max} = 10$. En la región intersticial se expandieron las ondas planas hasta el valor de corte $R_{Kmax} = R_{rmt} \cdot K_{max} = 7$.

4.4.1. Estabilidad estructural

Teniendo en cuenta las posiciones atómicas y los radios de Muffin-Tin que se muestran en la tabla 4-7, se realizó el proceso de optimización. La figura 4-14 presenta la minimización de la energía en función del volumen.

Tabla 4-7.: Posiciones atómicas y radios de Muffin-Tin de la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Grupo espacial	# 225			Fm-3m
Elemento	x	y	z	RMT (u.a)
Ba	0.25000	0.25000	0.25000	2.5000
Y	0.00000	0.00000	0.00000	2.0200
Sb	0.50000	0.50000	0.50000	1.9200
O	0.26250	0.00000	0.00000	1.6500

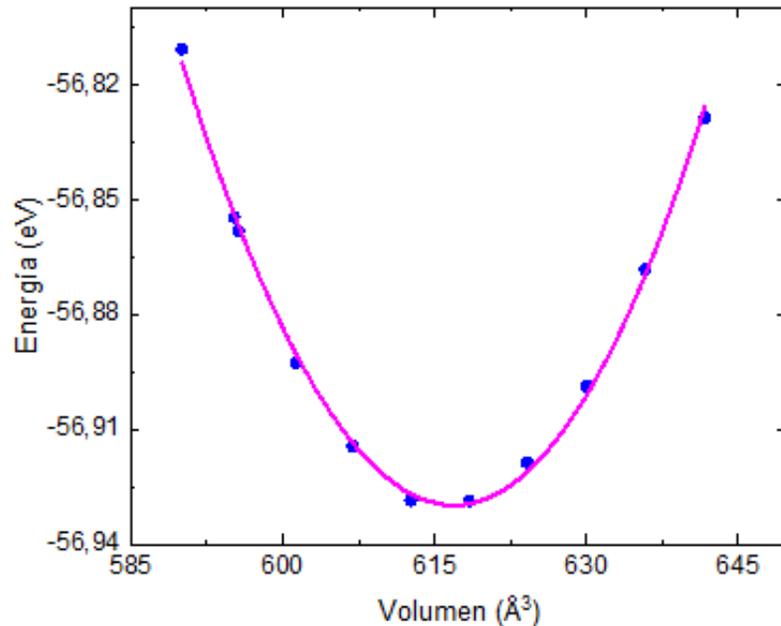


Figura 4-14.: Minimización de la energía en función del volumen mediante el ajuste a la ecuación de Murnaghan para la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Esta optimización consiste en determinar el valor mínimo de la energía de la estructura, calculándola para diferentes valores del volumen y ajustándola a la ecuación de estado de Murnaghan [58] con el fin de obtener el parámetro de red de la estructura en equilibrio a_0 . Este valor de la constante de red difiere en 1.2 % del valor experimental obtenido en la sección 4.1.1. Aparte de la constante de red a_0 , del ajuste a la ecuación de Murnaghan también se obtuvieron otros parámetros que se listan en la tabla 4-8.

Tabla 4-8.: Parámetros estructurales calculados para la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Constante de red (\AA)	Volumen (\AA^3)	Módulo de volumen (GPa)	Energía (eV)
8.5088	616.034	154.0072	-56.9295

4.4.2. Estructura de bandas y densidad de estados

Con los parámetros determinados en el estado de equilibrio, se procede a calcular la estructura de bandas y la densidad de estados en el mínimo de la energía. Para calcular las bandas de energía se necesitaron 84 vectores k en la zona irreducible y un parámetro $R_{rmt}K_{max} = 7.5$. Los cálculos fueron hechos en la primera zona de Brillouin que se muestra en la figura 4-15.

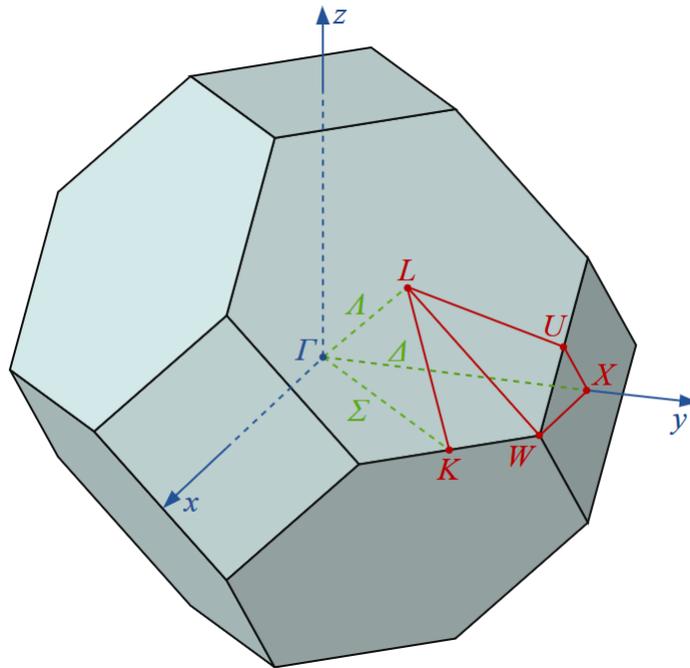


Figura 4-15.: Primera zona de Brillouin para una estructura FCC [9].

La estructura de las bandas de energía fue calculada teniendo en cuenta tanto la configuración de spin up como de spin down. En la figura 4-16 se presentan las bandas para ambas

configuraciones de spin, en donde en el eje X se representan los puntos de alta simetría y en el eje Y los diferentes valores de la energía.

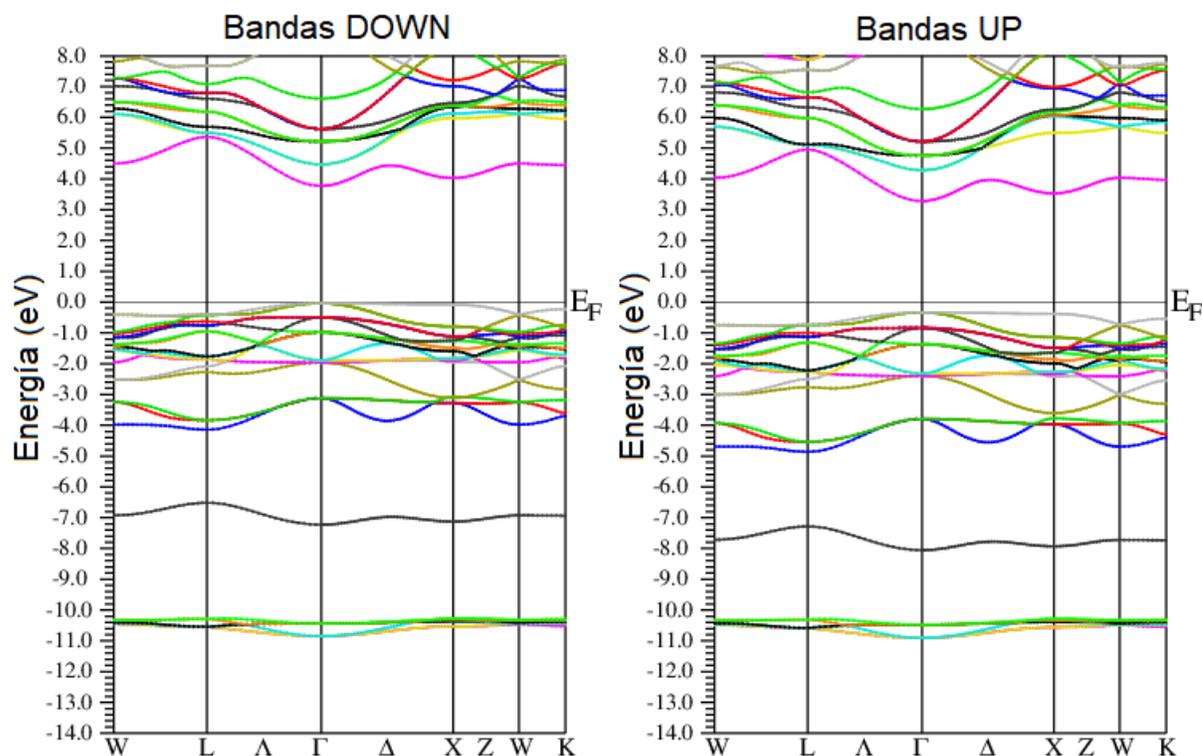


Figura 4-16.: Estructura de bandas para la configuración up y down de spin para la perovskita Ba_2YSbO_6 .

En la figura 4-16 se observa que las dos orientaciones del spin son casi simétricas, y por ello, desde el cálculo realizado el momento magnético es muy pequeño o casi cero. En la banda de valencia se observan tres grupos de bandas. Arriba del nivel de Fermi por el camino de simetría Γ se observa un gap de energía de aproximadamente 3.8 eV y por ello el material es aislante. El grupo de bandas más profundo, cercano a -10.0 eV, es muy plano, mostrando poca dispersión y por tanto, los electrones son bastante localizados. En ese rango de energía, debe haber enlace entre el Ba y el O por medio de sus orbitales p y s respectivamente. El segundo grupo de bandas se halla en ~ -7.0 eV, es también muy plano, y por tanto, los electrones están muy localizados. La parte superior de la banda de valencia se halla entre ~ -4.0 eV aproximadamente y el nivel de Fermi. En esta banda, se observa mayor dispersión, aunque muy cerca del nivel de Fermi, las bandas son planas y por tanto, sus masas efectivas deben ser grandes y los electrones del nivel de Fermi están muy localizados. Pasando a la banda de conducción, entre 4 y 8 eV, se observa una banda con amplia dispersión y aunque su comportamiento no es plano, se alcanza a detectar hibridación de algunos orbitales.

Para mirar de manera más detallada la banda de valencia y la banda de conducción, se

gráfica la densidad de estados total junto con el aporte de cada elemento. En la figura 4-17 se muestra para el caso de la orientación de spin up.

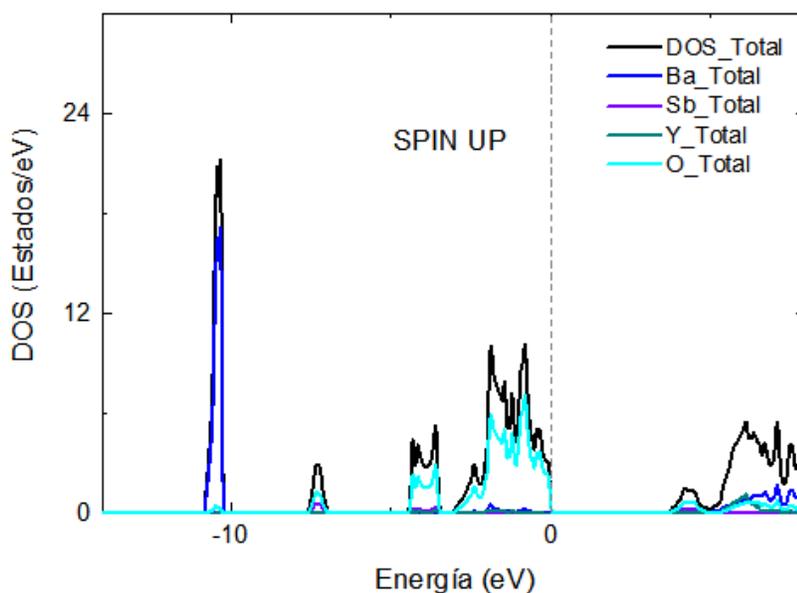


Figura 4-17.: DOS total con configuración de spin up para la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Como se había dicho antes, la zona de valencia se divide en tres grupos de bandas, pero hay un detalle que pasó desapercibido en el análisis de las bandas, y que la DOS detecta con claridad. En la banda de valencia que se halla entre ~ -4.0 eV aproximadamente y el nivel de Fermi aparece un pequeño gap intrabanda que no se revela claramente en la estructura de bandas. Puede ocurrir que en ese pequeño intervalo de energías la DOS es muchísimo más pequeña que la mínima división de la escala de las bandas. Este detalle nos permite dividir esta banda en dos sub-bandas, una superior que va desde -4 a -3 eV y una inferior que va desde -3 eV al nivel de Fermi. En la banda inferior que está cerca de -10 eV se evidencia una fuerte presencia de orbitales de Bario y una mínima cantidad de orbitales de Oxígeno. Pasando al segundo grupo de bandas, que se halla en ~ -7 eV, se observan orbitales de O, Sb y una ligera presencia de Y. En la sub-banda de -4 a -3 eV hay orbitales de O y poca contribución de Sb e Y. Luego, en la otra sub-banda de -3 eV al nivel de Fermi se encuentran orbitales de O y en menor medida de Ba, Y y Sb. Finalmente, en la zona de conducción de 4 a 8 eV, se nota que hay orbitales de Ba, Y, O con un ínfimo número de orbitales de Sb.

En la figura 4-18 se presenta la DOS total para la configuración de spin down. Al igual que en la estructura de bandas, ambas configuraciones de spin son casi simétricas, por tanto la presencia de orbitales de cada uno de los elementos que componen el material Ba_2YSbO_6 es prácticamente igual. El análisis de los orbitales en cada uno de los grupos de bandas tanto en la zona de valencia como en la de conducción se repite y no es necesario hacerlo de nuevo.

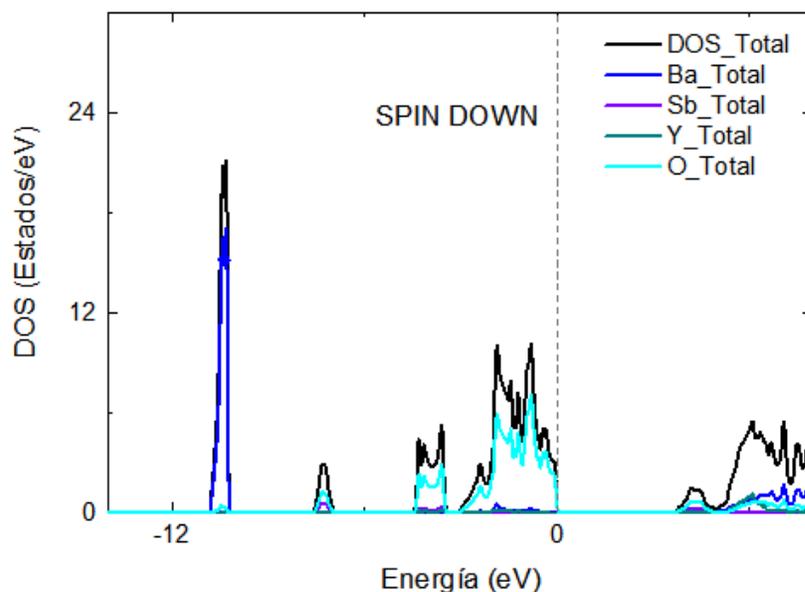


Figura 4-18.: DOS total con configuración de spin down para la perovskita Ba_2YSbO_6 .

Con el objetivo de saber cuáles orbitales de cada átomo hacen presencia en cada uno de los grupos de bandas, se realizan los diagramas de densidad de estados para cada uno de los átomos que conforman el compuesto. En la figura 4-19 se muestra el caso del Ba.

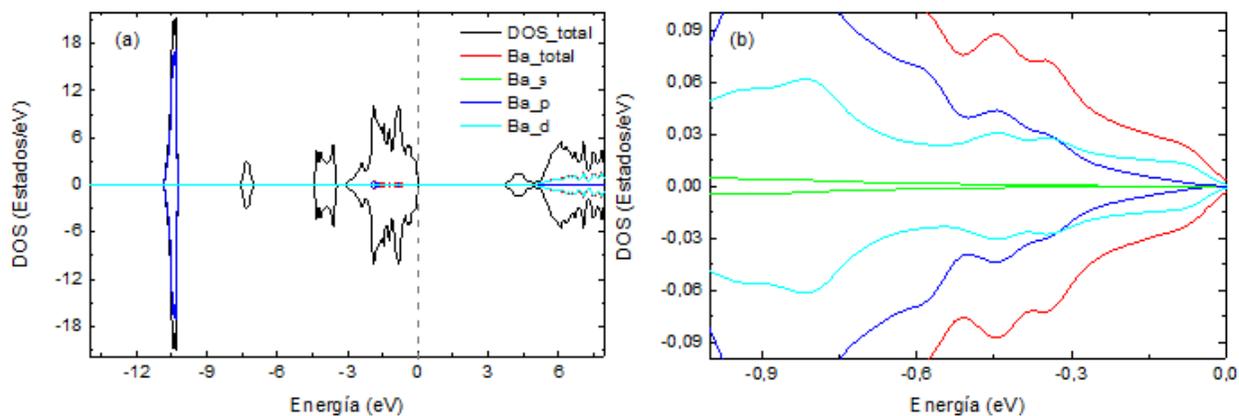


Figura 4-19.: Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas al Ba y sus respectivos orbitales para la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) En el intervalo de energía de -14 a 8 eV. (b) Cerca del nivel de Fermi.

En el grupo de bandas próximo a los -10 eV se ve intensamente la presencia de orbitales p del bario. Luego, en la banda de ~ -7 eV y en la sub-banda de -4 a -3 eV se observa que la existencia de orbitales correspondientes al Bario es prácticamente nula. En la sub-banda adyacente al nivel de Fermi existen orbitales p , pero su número es mínimo. Finalmente, en la banda de conducción se advierten estados que corresponden a orbitales d del Bario. En la

figura 4-19b se grafica la densidad de estados del Bario en función de la energía, pero muy cerca del nivel de Fermi; esto con el fin de identificar exactamente cuales orbitales del Bario contribuyen a los estados de valencia. Claramente se ve que los orbitales d y p son los que existen predominantemente cerca del nivel de Fermi.

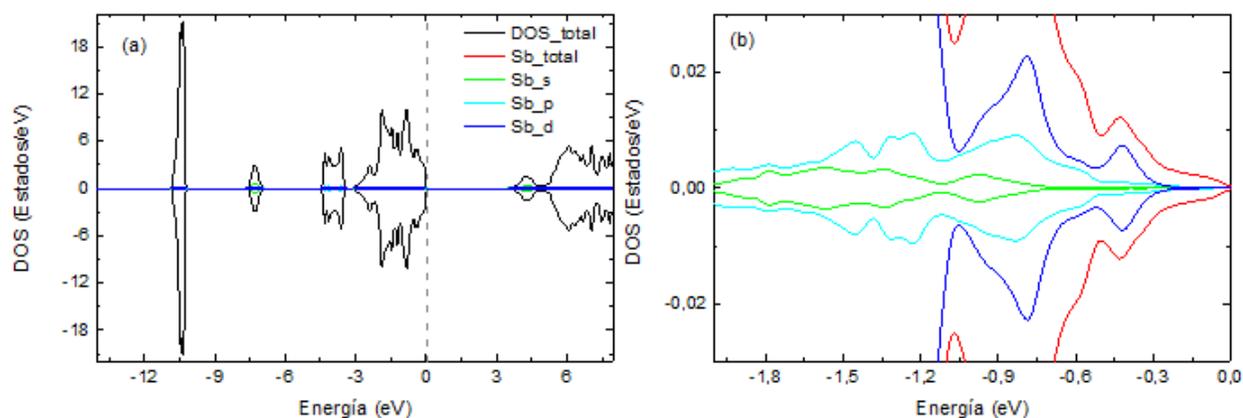


Figura 4-20.: Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas al Sb y sus respectivos orbitales para la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) En el intervalo de energía de -14 a 8 eV. (b) Cerca del nivel de Fermi.

El Antimonio es un elemento diamagnético y eso es lo que refleja la figura 4-20, ya que la presencia de sus orbitales tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción es muy pequeña. Se puede ver que en la banda de ~ 7 eV tiene cierta cantidad de orbitales s y por lo tanto debe presentar hibridación con los orbitales del oxígeno que también existen en esa banda. Detallando en la figura 4-20b que es lo que ocurre alrededor del nivel de Fermi, se observa que los orbitales d y p son los que dominan los estados de valencia, claro que su número es muy pequeño.

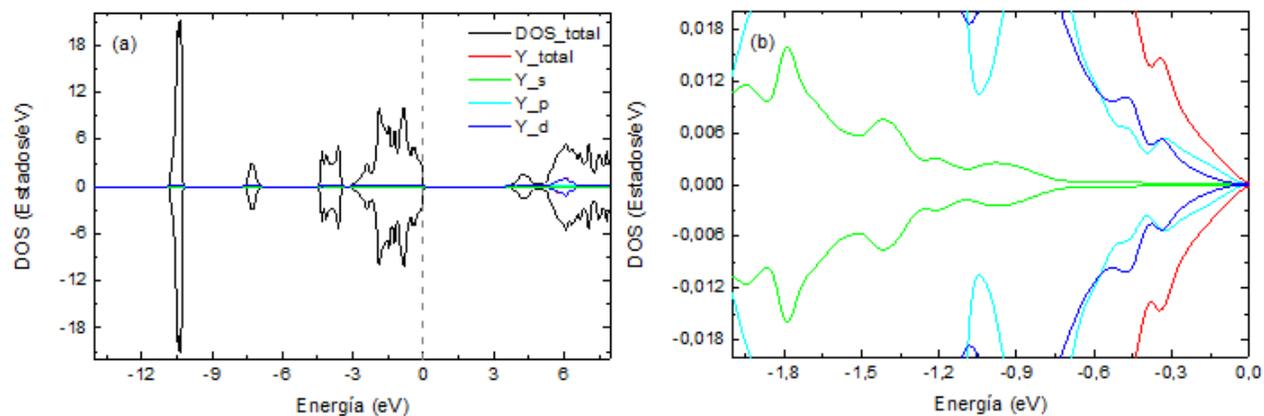


Figura 4-21.: Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas al Y y sus respectivos orbitales para la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) En el intervalo de energía de -14 a 8 eV. (b) Cerca del nivel de Fermi.

En todos los grupos de bandas de la zona de valencia la densidad de estados del Itrio es baja y eso está de acuerdo con su naturaleza magnética, pues es un elemento paramagnético; ya en la zona de conducción se alcanzan a ver algunos estados correspondientes a orbitales p . Cerca del nivel de Fermi se nota que los estados de valencia corresponden a orbitales p y d del Itrio.

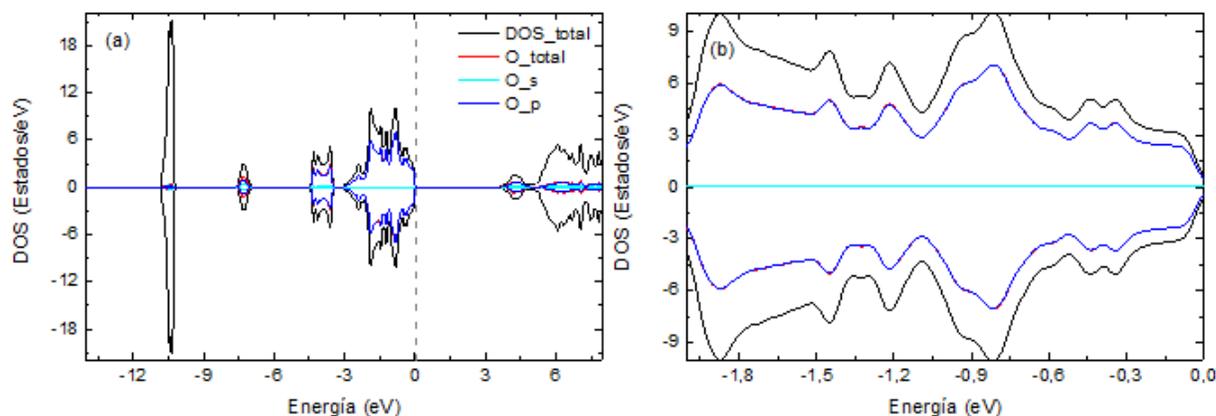


Figura 4-22.: Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas al O y sus respectivos orbitales para la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) En el intervalo de energía de -14 a 8 eV. (b) Cerca del nivel de Fermi.

En el caso del oxígeno se puede ver que presenta estados en toda la zona de valencia. En la banda de ~ -10 eV se observan orbitales s que deben de estar hibridizados con los orbitales p del bario. En la siguiente banda de ~ -7 eV hay orbitales p y s , y en las dos sub-bandas que limitan con el nivel de Fermi se observan en su mayoría orbitales p . Analizando de cerca alrededor del nivel de Fermi en la figura 4-22b, se observa claramente que los estados de valencia del oxígeno corresponden a los orbitales p .

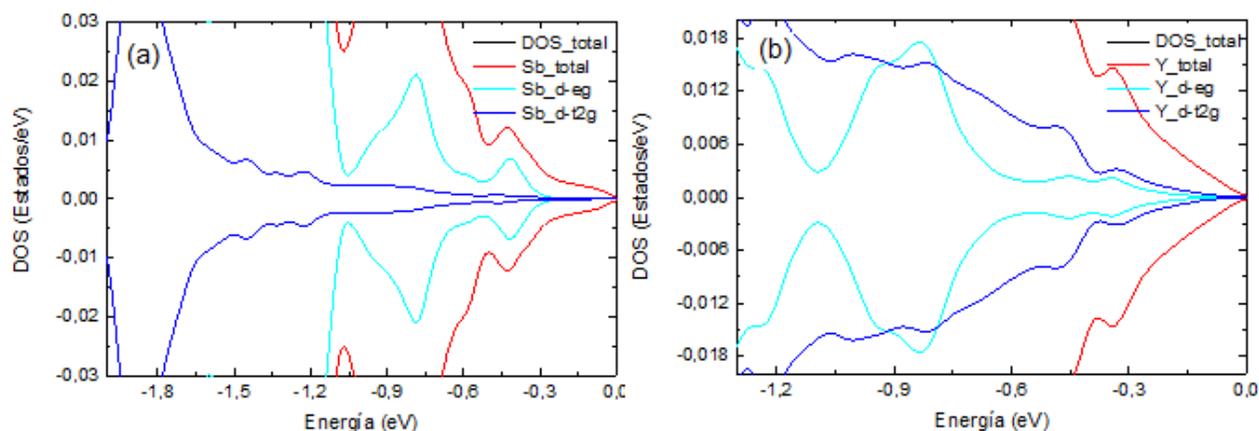


Figura 4-23.: Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas a los orbitales $d-eg$ y $d-t2g$ cerca del nivel de Fermi de la perovskita Ba_2YSbO_6 : (a) Para el Sb. (b) Para el Y.

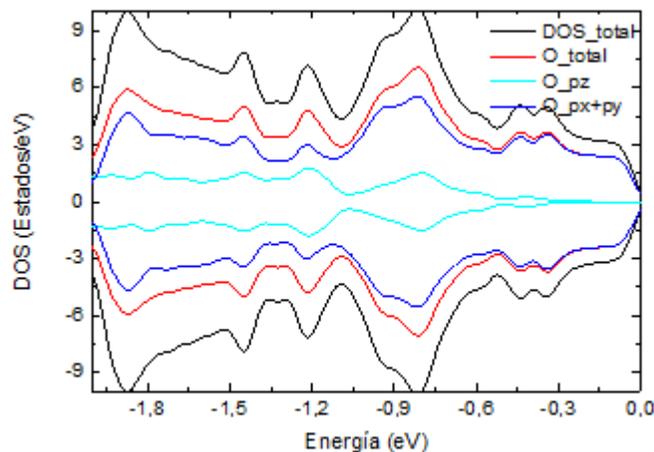


Figura 4-24.: Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas a los orbitales $px+py$ y pz cerca del nivel de Fermi de la perovskita Ba_2YSbO_6 para el O.

En las figuras 4-23 y 4-24 se muestran las contribuciones a la densidad de estados debidas a los diferentes orbitales d del Antimonio y del Itrio y los orbitales p del Oxígeno. Estos cationes, Sb e Y, forman octaedros con los oxígenos a su alrededor en sus posiciones atómicas dentro de la estructura cúbica de la perovskita Ba_2YSbO_6 , que según la teoría de campo cristalino, desdoblan sus orbitales d en $d - e_g$ y $d - t_{2g}$ para estabilizar el sistema, y son responsables de las propiedades magnéticas y eléctricas del material.

Debido al carácter simétrico de las bandas para las dos configuraciones de spin electrónico (arriba y abajo) en las proximidades del nivel de Fermi; el momento magnético efectivo resultante del cálculo es cero. Mientras tanto, desde la Figura 4-10 es posible inferir la ocurrencia de un momento ferromagnético de hasta $0.110 \mu_B$ en $T = 50$ K y $0.086 \mu_B$ a temperatura ambiente. Este momento ferromagnético se encuentra entre el 43% y el 55% del valor reportado para el aislante de Mott tipo perovskita Ba_2NaOsO_6 [59]. Inicialmente, en el caso de Ba_2NaOsO_6 , la característica de material aislante y la respuesta ferromagnética en Ba_2YSbO_6 se atribuyeron al efecto combinado de correlación de electrones y al acoplamiento de spin-órbita [60]. Un modelo muy simple que podría aplicarse para explicar la respuesta ferromagnética en estos materiales es el sugerido por Bristowe [61], que considera la ocurrencia de un intercambio de espín dentro del sitio a través de las reglas de Hund, que atribuiría espines no apareados a los orbitales $4d - t_{2g}$ (d_{xz} y d_{yz}) del Itrio, mediada por los orbitales $2p$ del Oxígeno y $5p$ de Antimonio.

5. Compuesto Ba_2SmSbO_6

En este capítulo se hace un estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas, ópticas y electrónicas de la perovskita doble Ba_2SmSbO_6 .

5.1. Análisis estructural y morfológico

A través del método de reacción de estado sólido se fabricó la perovskita Ba_2SmSbO_6 . La reacción química llevada a cabo fue la siguiente:



Los cálculos estequiométricos para saber las cantidades exactas de cada óxido, y así poder producir un gramo del material deseado, se realizaron con base en la fórmula química. Los óxidos requeridos para realizar la reacción en estado sólido y sus respectivas purezas se muestran en la tabla 5-1.

Tabla 5-1. Óxidos usados para la síntesis por reacción en fase sólida de la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Óxido	Pureza
$BaCO_3$	99.8 %
Sb_2O_3	99 %
Sm_2O_3	99.99 %

Para preparar 1 g del material se hicieron los siguientes cálculos:

- La masa molecular del compuesto se calcula según la fórmula química y las masas molares de cada elemento que la conforman:

$$\begin{aligned} & 2 \times (137,327 \text{ g/mol}) + 121,76 \text{ g/mol} + 150,36 \text{ g/mol} + 6 \times (15,9994 \text{ g/mol}) = \\ & = 642,7704 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

- Se divide la cantidad a preparar entre la masa molecular del compuesto:

$$1 \text{ g} / (642,7704 \text{ g/mol}) = 1,5558 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- Se calcula la cantidad de masa requerida de cada óxido o carbonato:

$$BaCO_3 = 197,3359 \text{ g/mol} \times (1,5558 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times 2 = 0,6140 \text{ g}$$

Teniendo en cuenta que este reactivo tiene el 99.8 % de pureza, se procede de la siguiente forma:

$$0,6140 \text{ g} + (0,6140 \text{ g} - (0,6140 \text{ g} \times 0,998)) = 0,6152 \text{ g}$$

y se repite el mismo procedimiento para los óxidos restantes.

Las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos se muestran en la tabla 5-2.

Tabla 5-2.: Cantidades necesarias de los óxidos precursores para la fabricación de 1 gramo de la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Óxido	Cantidad [Gramos]
$BaCO_3$	0.6152
Sb_2O_3	0.2290
Sm_2O_3	0.2713

Con las cantidades estequiométricas calculadas de cada reactivo presente en la reacción, se mezclan en un mortero de ágata y se muelen por tres o cuatro horas para obtener un tamaño de partícula lo más pequeño y homogéneo que se pueda, ya que esto es de suma importancia para que los átomos se difundan y formen la estructura deseada. Después de la molienda, el polvo policristalino formado por la mezcla de los tres reactivos se coloca en un crisol de alúmina y se mete a un horno para ingresarle energía térmica. En la figura 5-1 se detalla el tratamiento térmico al que fue expuesta la muestra.

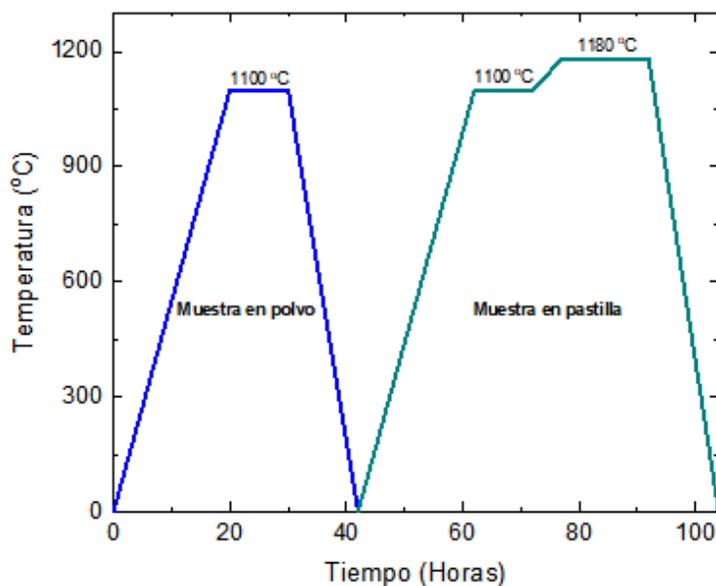


Figura 5-1.: Tratamiento térmico de la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

El material fue sujeto a dos tratamientos térmicos como se puede ver en la figura 5-1; en el primero de ellos la muestra estaba en polvo, siendo sometida a una rampa de temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}/h$ hasta llegar a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, luego en esa temperatura se dejó por 10 horas y finalmente se bajó a la temperatura ambiente con la misma rampa de subida. En el segundo tratamiento la muestra de nuevo fue molida y con ayuda de una matriz de acero fue empastillada a presión con el fin de refrescar las caras juntas de las partículas y hacer los caminos de difusión de los átomos más pequeños.

Para comprobar si la muestra se transformó en la estructura cristalina buscada, se llevó al laboratorio de rayos X. Una vez se tuvo el difractograma, con ayuda del programa *X'Pert HighScore Plus* [45] se comparó con diferentes bases de datos de estructuras cristalográficas, mostrando que el resultado era la perovskita doble Ba_2SmSbO_6 .

5.1.1. Refinamiento Rietveld de la perovskita Ba_2SmSbO_6

El resultado del refinamiento del patrón de DRX correspondiente al tratamiento térmico ejemplificado en la figura 5-1 se muestra en la figura 5-2. En esta imagen, los datos experimentales están representados por símbolos en azul, el difractograma simulado con el código GSAS-II [46] se dibuja como una línea verde, el fondo se indica a través de una línea roja y la diferencia entre los patrones experimentales y teóricos mediante una línea celeste.

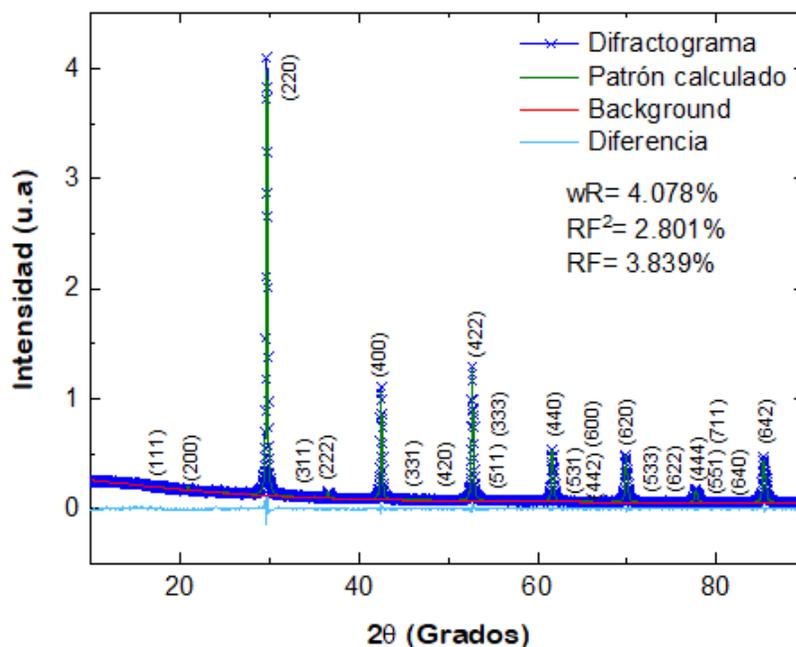


Figura 5-2.: Refinamiento Rietveld de la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

El difractograma se midió entre 10 y 90 grados, con un tiempo de escaneo de 2 segundos y con un paso de 0.01 grados. Los respectivos planos de difracción aparecen indexados por

encima de los picos del patrón. En la figura 5-2 se pueden apreciar picos de alta intensidad, los cuales son característicos de una perovskita cúbica, y picos débiles o de baja intensidad que son propios de una superestructura o perovskita doble. Los parámetros de refinamiento de la figura 5-2 fueron $wR = 4.078\%$, $RF^2 = 2.801\%$ y $RF = 3.839\%$, lo que dice que el refinamiento fue bueno. Como resultado del refinamiento se estableció que este material cristaliza en una estructura de tipo perovskita cúbica, con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (#225). El parámetro estructural obtenido del refinamiento fue $a = 8.508579 \text{ \AA}$, resultado que concuerda en un 98.32% con el valor teórico obtenido del programa SPuDS [48], el cual predijo $a = 8.6537 \text{ \AA}$. En la tabla 5-3 se resume la información cristalográfica obtenida a través del refinamiento con el programa GSAS-II [46].

Tabla 5-3.: Parámetros cristalográficos obtenidos a través del refinamiento para la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Parámetros de red [\AA]	Ángulos [Grados]	Grupo espacial	Volumen de la celda [\AA^3]
$a = 8.508579 \pm 0.000256$	$\alpha = 90$	$Fm\bar{3}m$ (#225)	615.986 \pm 0.056
$b = 8.508579 \pm 0.000256$	$\beta = 90$		
$c = 8.508579 \pm 0.000256$	$\gamma = 90$		

Otro resultado experimental que deja el refinamiento para esta estructura son las posiciones de Wyckoff, las cuales quedaron determinadas como $Ba = 8c$, $Sm = 4b$, $Sb = 4a$ y $O = 24e$. En esta notación a, b, c y e son las letras de Wyckoff, las cuales determinan todos los puntos x para los cuales los grupos puntuales de simetría son subgrupos conjugados del grupo $Fm\bar{3}m$ [47]. Estas letras constituyen un código para las posiciones de Wyckoff, comenzando con la letra “a” en la posición inferior y continuando en orden alfabético [62]. El número de puntos equivalentes por unidad de celda, que acompaña a la letra de Wyckoff, se conoce como multiplicidad de la posición de Wyckoff. En el caso del grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (#225) la letra a tiene multiplicidad 4, lo que significa que tiene como posibles coordenadas (x,y,z); (-x,-y,z); (x,-y,z) y (-x,y,z). En el caso del material Ba_2SmSbO_6 la posición (0,0,0) fue obtenida. Las posiciones atómicas se muestran en la tabla 5-4.

Tabla 5-4.: Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Átomos	Posiciones de Wyckoff	x	y	z
Ba	8c	0.25000	0.25000	0.25000
Sm	4b	0.50000	0.50000	0.50000
Sb	4a	0.00000	0.00000	0.00000
O	24e	0.26707 \pm 0.00226	0.00000	0.00000

Ingresando en el programa SPuDS [48] la composición y los estados de oxidación de la

perovskita que se quiera estudiar, se obtienen los parámetros de red, el grupo espacial, las posiciones atómicas, etc. Un dato importante de toda la información que aportó el programa SPuDS fue el factor de tolerancia de la perovskita Ba_2SmSbO_6 , el cual fue $\tau = 0.9635$, dato que inmediatamente plantea preguntas porque el factor de tolerancia de una estructura cúbica debería ser 1. Para entender esta posible distorsión de la estructura cúbica ideal, se grafica la perovskita Ba_2SmSbO_6 , haciendo uso del programa VESTA [49] y de los datos del refinamiento.

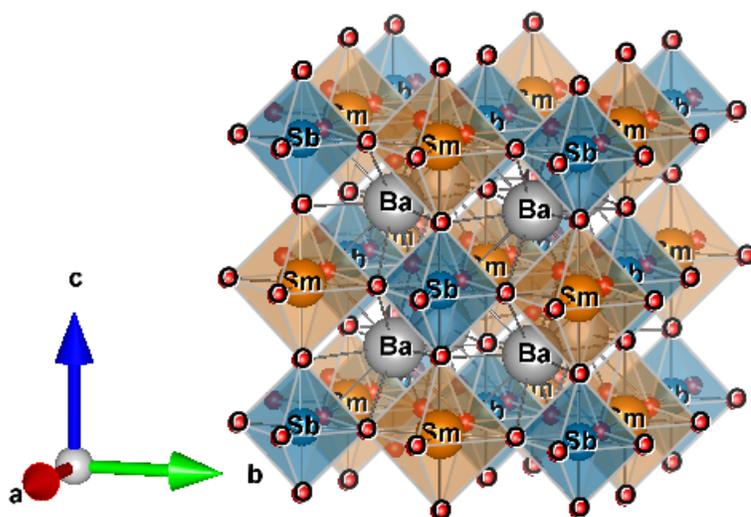


Figura 5-3.: Estructura cristalina de la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

En la figura 5-3 claramente se aprecia que los octaedros SbO_6 y SmO_6 tienen tamaños distintos y esto se da porque los radios iónicos del samario y del antimonio difieren en un 40,2%. Adicionalmente, con el programa VESTA se midieron las distancias de enlace $Sb-O$ y $Sm-O$ dentro de sus respectivos octaedros, dando como resultado 1.976 Å y 2.279 Å, respectivamente. Los ángulos también resultaron ser constantes dentro de cada uno de los octaedros, por lo tanto ninguno de los dos ni se elonga ni se contrae y tampoco se inclina, manteniendo con esto su estructura cúbica la perovskita.

5.1.2. Análisis de la microestructura de superficie y de composición

La topología superficial granular de las muestras se presenta en las micrografías de la figura 5-4. Granos de forma poliédrica, de diversos tamaños y de dimensiones micrométricas se observan en la figura, al igual que cierto grado de porosidad, lo cual influirá en las propiedades físicas del material. Las imágenes fueron tomadas con una magnificación de 30 Kx y con una escala de 2 micrómetros. La imagen de la parte (a) se forma con la información de los electrones secundarios, los cuales son arrancados de la superficie del sólido por la interacción con la radiación primaria; en la imagen se pueden observar regiones brillantes que corresponden a carga eléctrica. La parte (b) de la figura corresponde a la información de los

electrones retrodispersados y en ella se puede observar un solo tono de color para todos los granos, lo que nos confirma la presencia de una única fase dentro de la muestra; también se puede observar que no se formaron cuellos entre los granos y esto puede ser debido a que la muestra debió ser expuesta más tiempo al tratamiento térmico.

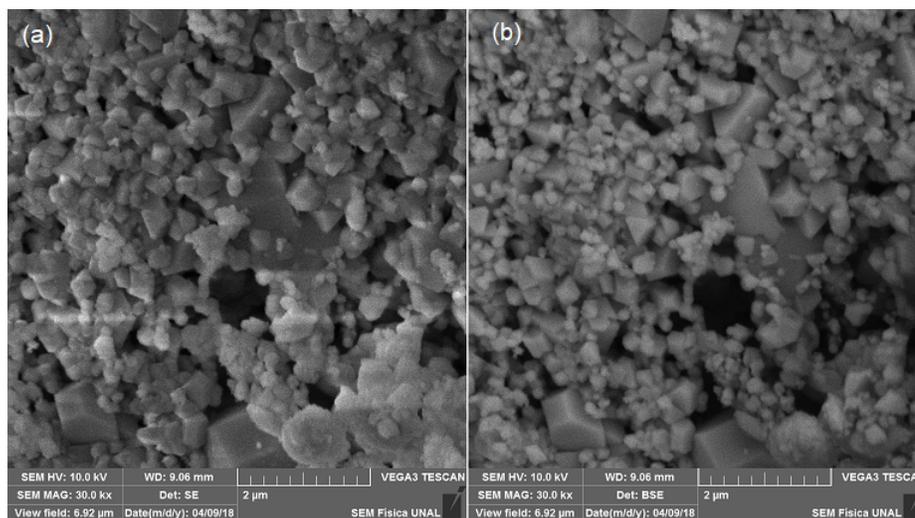


Figura 5-4.: Micrografías SEM de la perovskita Ba_2SmSbO_6 : (a) Electrones secundarios. (b) Electrones retrodispersados.

A través del Software ImageJ [50] se hace una estadística del tamaño de grano.

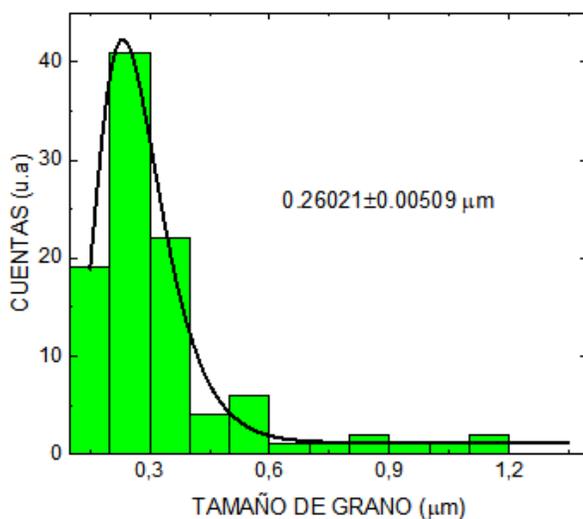


Figura 5-5.: Estimación del tamaño de grano para la muestra de la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

El estudio estadístico determinó que el tamaño promedio de los granos de la muestra Ba_2SmSbO_6 es de $0.26021 \pm 0.00509 \mu m$.

Comparando la masa molecular del compuesto Ba_2SmSbO_6 con la masa molar de cada elemento presente en dicha fórmula, se calcula el porcentaje teórico de composición de cada elemento.

- Para el Bario se tiene:

$$Ba_2 = 2 \times (137,327 \text{ g/mol}) = 274,654 \text{ g/mol}$$

Por lo tanto el porcentaje de Bario es,

$$\%Ba = (100 \times 274,654 \text{ g/mol}) \div (642,7704 \text{ g/mol}) = 42,73 \%$$

- Para el Samario se tiene:

$$Sm = 1 \times (150,36 \text{ g/mol}) = 150,36 \text{ g/mol}$$

Por lo tanto el porcentaje de Samario es,

$$\%Y = (100 \times 150,36 \text{ g/mol}) \div (642,7704 \text{ g/mol}) = 23,39 \%$$

- Para el Antimonio se tiene:

$$Sb = 1 \times (121,76 \text{ g/mol}) = 121,76 \text{ g/mol}$$

Por lo tanto el porcentaje de Antimonio es,

$$\%Sb = (100 \times 121,76 \text{ g/mol}) \div (642,7704 \text{ g/mol}) = 18,94 \%$$

- Para el Oxígeno se tiene:

$$O_6 = 6 \times (15,9994 \text{ g/mol}) = 95,9964 \text{ g/mol}$$

Por lo tanto el porcentaje de Oxígeno es,

$$\%O = (100 \times 95,9994 \text{ g/mol}) \div (642,7704 \text{ g/mol}) = 14,94 \%$$

Para tener una idea de la proximidad de la composición real de las muestras y lo esperado de la fórmula química propuesta como Ba_2SmSbO_6 , se llevaron a cabo medidas experimentales de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX). Los resultados se presentan en la figura 5-6.

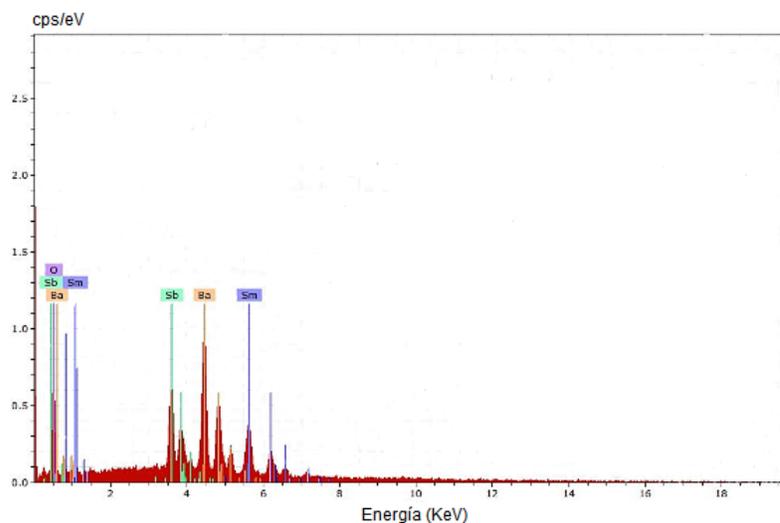


Figura 5-6.: Análisis EDX de la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Del espectro de la figura 5-6 es posible establecer que no hay otros elementos químicos aparte de los esperados Ba, Sm, Sb y O. Además, por el área debajo del espectro, se calculó el porcentaje de cada uno de estos elementos semicuantitativamente en el compuesto, como se muestra en la tabla 5-5.

Tabla 5-5.: Composición química para la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Elemento	% Experimental	% Teórico	Comparación porcentual
Ba	42.91	42.73	0.42
Sm	23.10	23.39	1.24
Sb	19.13	18.94	1.003
O	14.86	14.94	0.54

Como se puede ver en la tabla 5-5, existe una gran correspondencia entre los porcentajes de peso experimental y teórico. Incluso en el caso del Oxígeno, se observa un defecto del 0.54%, a pesar de que se produce una dispersión de los rayos X por átomos muy ligeros. Esta medida también permite afirmar de que se tiene fase única en la muestra.

5.2. Respuesta magnética

Se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético para $T = 50, 200$ y 320 K.

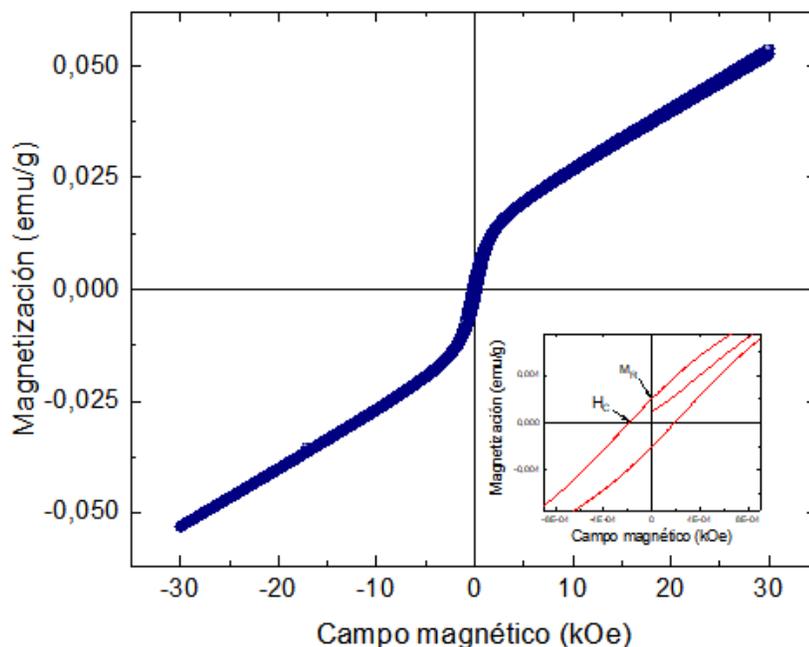


Figura 5-7.: Curva de magnetización en función del campo magnético para la muestra de la perovskita Ba_2SmSbO_6 a una temperatura de 50 K.

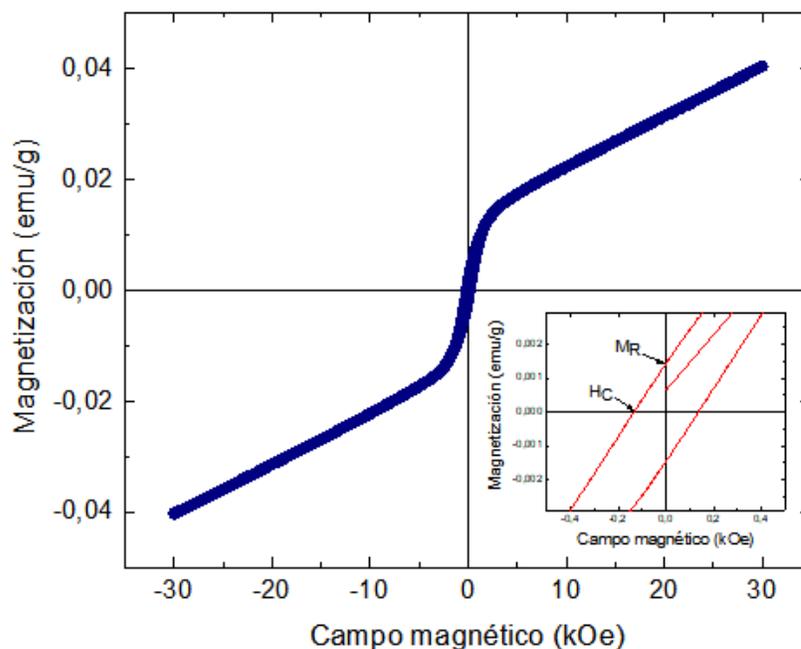


Figura 5-8.: Curva de magnetización en función del campo magnético para la muestra de la perovskita Ba_2SmSbO_6 a una temperatura de 200 K.

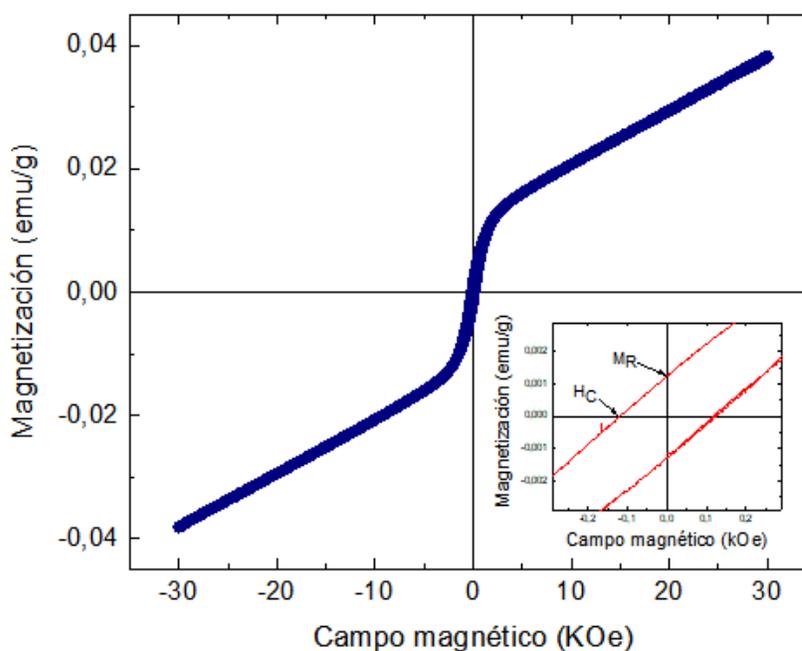


Figura 5-9.: Curva de magnetización en función del campo magnético para la muestra de la perovskita Ba_2SmSbO_6 a una temperatura de 320 K.

En las figuras 5-7, 5-8 y 5-9 se observa la presencia de un comportamiento ferromagnético suave para estas temperaturas. Los valores de los campos coercitivos y de las magnetizaciones

de remanencia se extraen de las curvas insertadas en cada una de las gráficas. La tabla **5-6** resume estos valores para las diferentes temperaturas.

Tabla 5-6.: Campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización aparente de saturación de la muestra Ba_2SmSbO_6 para T= 50, 200 y 320 K.

Temperatura (K)	H_C (KOe)	M_R (emu/g)	M_S (emu/g)
50	$1,9474 \times 10^{-4}$	$1,9891 \times 10^{-3}$	$5,3750 \times 10^{-2}$
200	$1,1658 \times 10^{-1}$	$1,4255 \times 10^{-3}$	$4,0352 \times 10^{-2}$
320	$1,2361 \times 10^{-1}$	$1,2626 \times 10^{-3}$	$3,8134 \times 10^{-2}$

En las tres gráficas se observan características interesantes como la falta de magnetización de saturación, la estrechez de la histéresis magnética y la tendencia lineal sin saturación bajo la aplicación de intensidades de campo magnético de hasta 30 KOe. En la sección **5.1.2** se discutió la presencia de granos de tamaño submicrométrico en las micrografías realizadas a la muestra, en donde algunos de estos granos podrían estar constituidos por monodominios ferromagnéticos que harían una fuerte contribución superparamagnética, debido a la alta densidad superficial que incrementa el momento magnético total del sistema, lo que explicaría el ferromagnetismo sin saturación presente en las tres curvas. Como no se puede establecer una magnetización de saturación para ninguna de las tres gráficas, se optó por establecer una magnetización aparente de saturación, definida como el valor de la magnetización para el mayor campo aplicado; los valores se reportan en la tabla **5-6**.

De los datos de la tabla **5-6** se puede concluir que tanto la magnetización remanente como la de aparente saturación disminuyen con el aumento de la temperatura, mientras que el campo coercitivo hace lo contrario, aumenta con el aumento de la temperatura. Aunque el campo coercitivo aumenta, lo hace de manera muy pequeña en el cambio de 200 a 320 K. Todo esto sugiere que el número de dominios magnéticos alineados en la dirección del campo disminuye con el incremento de la temperatura.

Para complementar el estudio magnético del material, medidas de magnetización en función de la temperatura fueron llevadas a cabo, mediante los procedimientos de Zero Field Cooled (ZFC) y Field Cooled (FC). Para cada valor del campo magnético aplicado \vec{H} , la muestra primero fue enfriada en ausencia del campo magnético, luego se aplicó un campo y las medidas de magnetización se hicieron mientras la temperatura subía; a este procedimiento se le conoce como ZFC. En el caso del procedimiento FC, la muestra fue enfriada y medida al mismo tiempo, mientras un campo magnético \vec{H} era aplicado. La respuesta de magnetización del material en función de la temperatura se muestra en la figura **5-10**, bajo la aplicación de los campos H=200 y 2000 Oe.

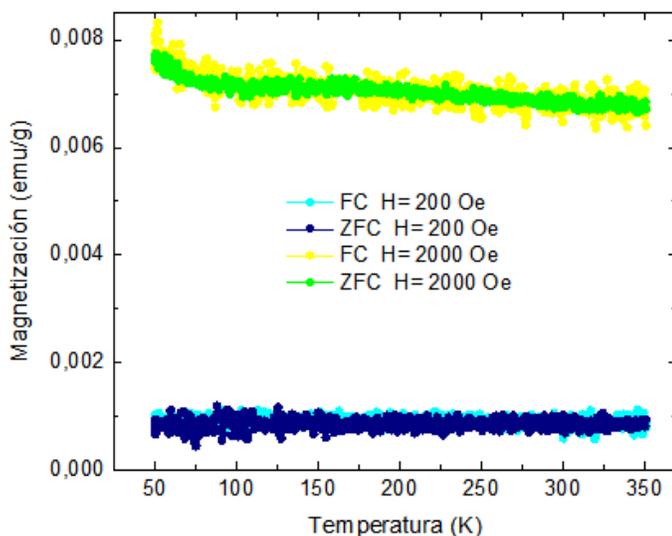


Figura 5-10.: Magnetización como función de la temperatura para el material Ba_2SmSbO_6 bajo la aplicación de H=200 y 2000 Oe.

Claramente se aprecia en la figura 5-10 que la respuesta magnética es la misma en los dos procedimientos y para los dos campos, lo que está en completa correspondencia con el análisis hecho en la sección 5.1.1, en donde se concluyó a través del refinamiento Rietveld que los cationes Sb^{5+} y Sm^{3+} mantienen una disposición espacialmente ordenada dentro de la estructura de la perovskita doble Ba_2SmSbO_6 , alternándose a lo largo de las subceldas que constituyen la celda unitaria en las tres direcciones de los ejes cristalográficos.

5.3. Reflectancia difusa

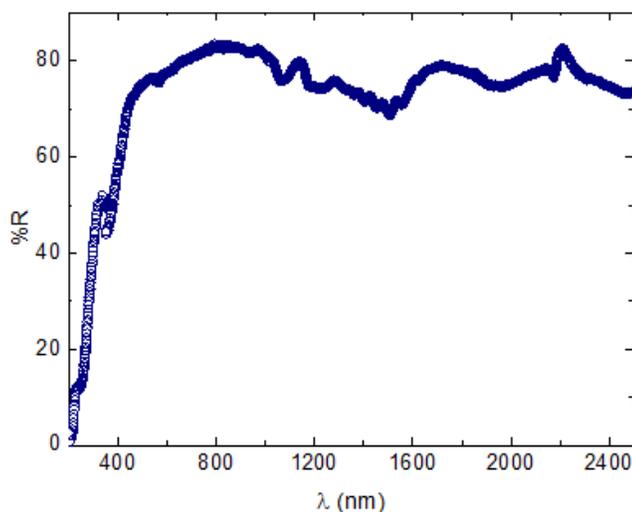


Figura 5-11.: Medidas de reflectancia difusa para el material Ba_2SmSbO_6 .

Medidas experimentales de reflectancia difusa fueron llevadas a cabo con un espectrofotómetro VARIAN Cary 5000 (UV-Vis-NIR). Las medidas fueron hechas en un rango de 200 a 2500 nm en un paso de 1 nm. En la figura 5-11 se muestra el resultado experimental. La absorción de radiación UV-Vis-NIR por el material Ba_2SmSbO_6 provoca perturbaciones de los electrones del estado fundamental a estados excitados, las cuales dan origen a saltos electrónicos entre los diferentes niveles energéticos. La energía cuantizada, que depende de la configuración electrónica, se puede calcular a partir de la energía radiada.

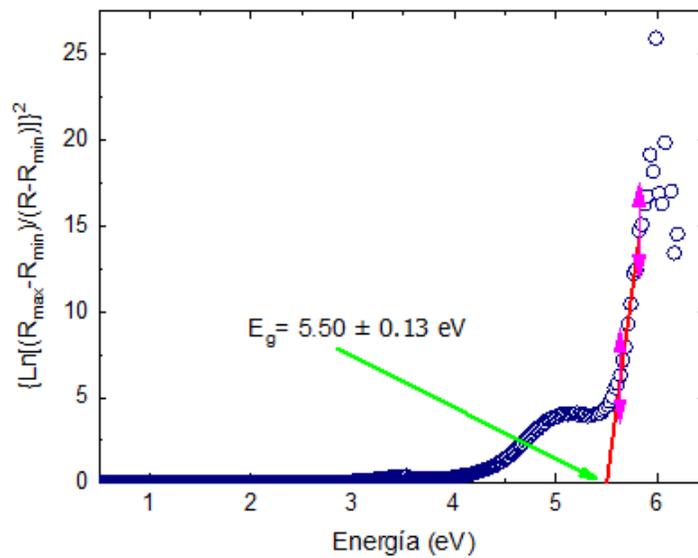


Figura 5-12.: Determinación gráfica de la brecha de energía para el material Ba_2SmSbO_6 mediante el método de Kubelka-Munk [10].

La brecha de energía fue determinada utilizando el método de Kubelka-Munk [10], en el cual el coeficiente de absorción está dado por:

$$\alpha_b = \frac{B (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (5-2)$$

Donde B es la constante de absorción, $h\nu$ es la energía absorbida, E_g es la brecha de energía y $n=1/2$ o $n=2$ para una transición semiconductor directa o indirecta, respectivamente. La brecha de energía es equivalente a la energía absorbida cuando $\alpha_R = \ln R$, donde R es la reflectividad medida. La brecha de energía se establece graficando $\left[\ln \frac{R_{max} - R_{min}}{R - R_{min}} \right]^2$ vs $h\nu$, como se muestra en la figura 5-12. El valor de la brecha de energía que se obtuvo experimentalmente a través de la técnica de Kubelka-Munk fue de 5.50 eV, el cual corresponde al comportamiento de un material aislante.

5.4. Propiedades electrónicas

El cálculo de bandas y de la estructura electrónica de la perovskita compleja Ba_2SmSbO_6 puede considerarse como un problema de muchos cuerpos. Los cálculos realizados en esta sección se hacen implementando el método de ondas planas aumentadas y linealizadas de potencial completo (FP-LAPW) en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [56, 57] a través del programa WIEN2k [44]. El método FP-LAPW se fundamenta en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham mediante los primeros principios. Para este material en especial, Ba_2SmSbO_6 , se usó un parámetro $R_{\alpha}^{min}K_{max}=7.50$, donde R_{α}^{min} es el radio de muffin tin más pequeño y K_{max} es el corte de las ondas planas. Los efectos de intercambio y correlación se trataron utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA). También en los cálculos se usaron un total de 2500 puntos k en la primera zona de Brillouin, lo que equivale a 84 puntos k en la zona irreducible, y un momento angular máximo de $L_{max} = 10$. Finalmente, el criterio de convergencia para el cálculo autoconsistente fue de 0.0001 Ry para las energías totales.

5.4.1. Estabilidad estructural

Tomando los datos experimentales de la celda unitaria de la sección 5.1.1, la estructura estudiada del material Ba_2SmSbO_6 fue totalmente relajada con respecto a sus parámetros de red y a los grados de libertad internos, compatibles con la simetría del grupo espacial de la estructura cristalina. En la tabla 5-7 se muestran los valores de las posiciones atómicas y de los radios de las esferas de muffin tin para cada uno de los elementos presentes en el compuesto.

Tabla 5-7.: Posiciones atómicas y radios de Muffin-Tin de la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Grupo espacial	# 225			Fm-3m
Elemento	x	y	z	RMT (u.a)
Ba	0.25000	0.25000	0.25000	2.5000
Sm	0.50000	0.50000	0.50000	2.2100
Sb	0.00000	0.00000	0.00000	1.9200
O	0.26250	0.00000	0.00000	1.6500

Luego se realizó el proceso de optimización calculando la energía para diferentes valores del volumen y ajustando a la ecuación de estado de Murnaghan para obtener el valor de energía mínimo, el módulo de volumen, su derivada de presión, los parámetros de red de equilibrio y el volumen asociado. En la figura 5-13 se grafican los diferentes valores del volumen con sus respectivos valores de la energía y se muestra la curva de Murnaghan que los ajusta.

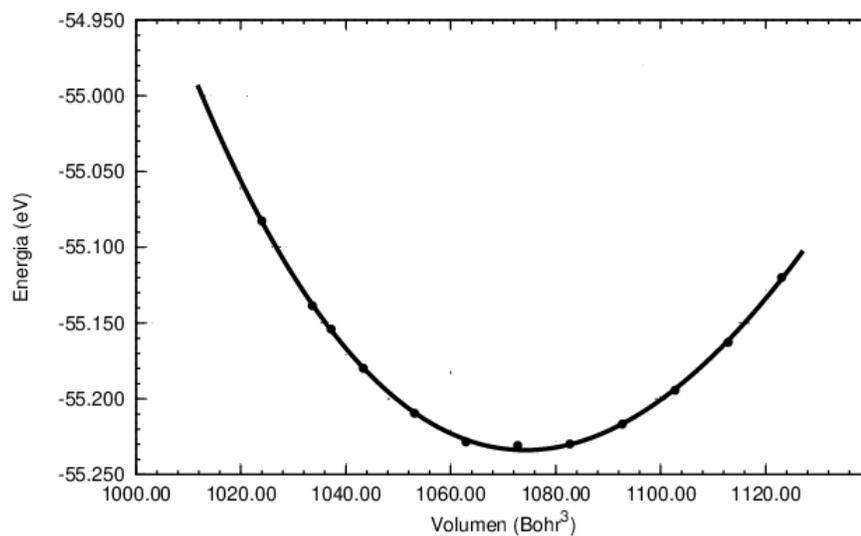


Figura 5-13.: Minimización de la energía en función del volumen mediante el ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan para la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Los resultados del ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan se presentan en la tabla 5-8.

Tabla 5-8.: Parámetros estructurales calculados para la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Constante de red (Å)	Volumen (Å ³)	Módulo de volumen (GPa)	Energía (eV)
8.603	636.722	122.820	-55.234

5.4.2. Estructura de bandas y densidad de estados

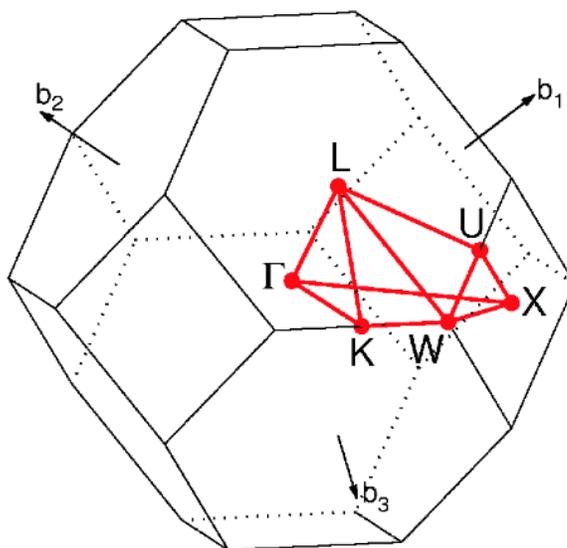


Figura 5-14.: Primera zona de Brillouin para una estructura FCC [11].

Tomando como punto de partida los parámetros calculados en el mínimo de energía, se procedió a calcular las bandas de energía y la densidad de estados para el material Ba_2SmSbO_6 . Se emplearon 2500 puntos k en la primera zona de Brillouin o 84 puntos k en la zona irreducible con un parámetro $R_{\alpha}^{min} K_{max}=7.50$ para los cálculos de las propiedades electrónicas. Tanto las bandas electrónicas como la densidad de estados fueron calculadas para las orientaciones de spin up y down en la primera zona de Brillouin, la cual se representa en la figura 5-14. En la figura 5-15 se enseñan las gráficas de las bandas electrónicas para las polarizaciones up y down de spin, respectivamente. En el eje X se muestran los puntos de alta simetría y en el eje Y los diferentes valores de la energía.

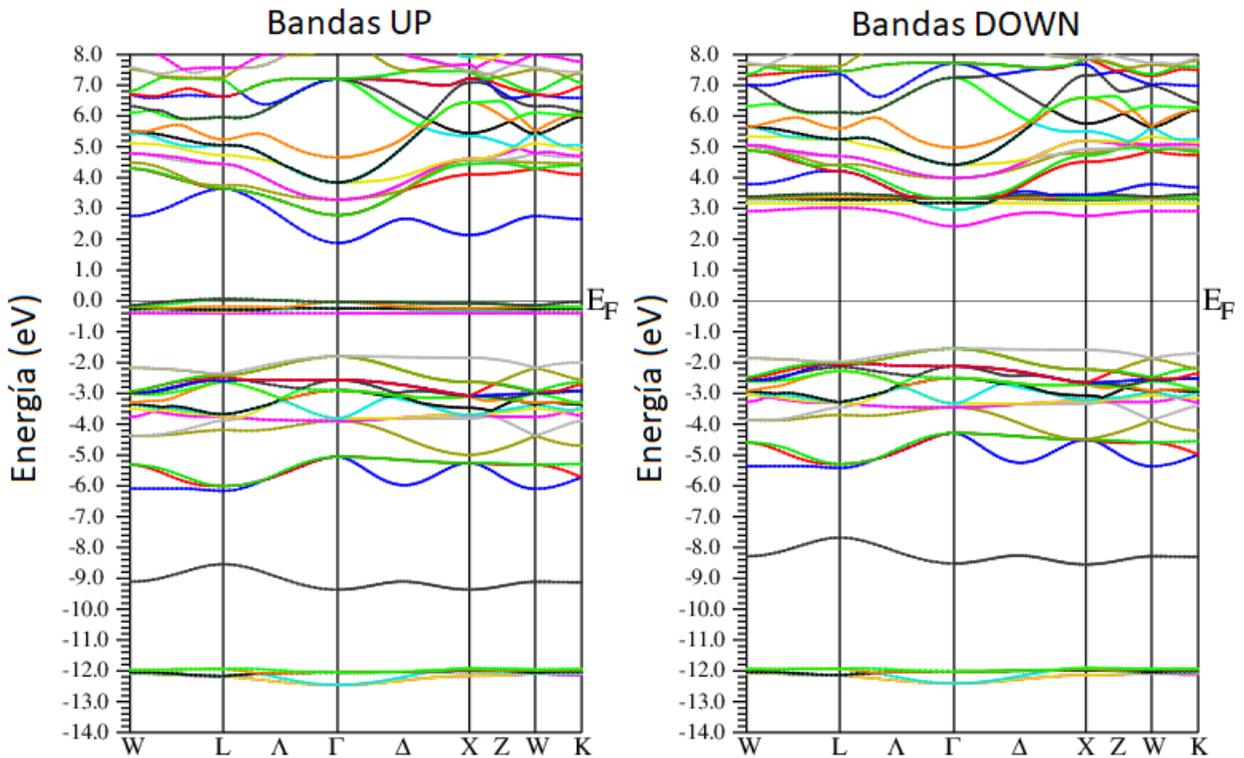


Figura 5-15.: Estructura de bandas para la configuración up y down de spin para la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

En el caso de las bandas con polarización de spin down se observan tres grupos de bandas en la zona de valencia y alrededor del nivel de Fermi se observa un gap de energía de aproximadamente 4.3 eV, lo que le daría un carácter de material aislante. Empezando el análisis desde el grupo de bandas que están ubicadas en ~ -12 eV, se observa que tienen un comportamiento plano y con poca dispersión, lo que sugiere la hibridización de diferentes orbitales, además de la existencia de electrones localizados. Al pasar al segundo grupo de bandas ubicadas en ~ -8.0 eV, se aprecia un comportamiento similar al del grupo más profundo, pero con un único color negro, lo que sugiere la presencia de un solo tipo de orbitales. En el rango de -6.0 a -2.0 eV se encuentra el tercer grupo de bandas de la zona de valencia y a diferencia

de los dos grupos anteriores, se advierte una mayor dispersión y entrelazamiento entre las diferentes bandas, insinuando hibridización de diferentes orbitales de los diferentes átomos que forman el compuesto.

Para las bandas con polarización de spin up en la zona de valencia se observan tres grupos de bandas similares al caso con polarización de spin down, pero en el nivel de Fermi se observa que las bandas de valencia y de conducción se traslapan, dándole al material un carácter de conductor, lo que, en principio, justificarían la respuesta de histéresis ferromagnética observada en las curvas de magnetización en función de la intensidad de campo aplicado (figuras 5.7, 5.8 y 5.9). En los grupos de bandas de ~ -12 eV y de ~ -9.0 eV se ven estados muy localizados ya que sus líneas se encuentran muy juntas y de forma plana, lo cual indica que los estados de los electrones para cualquier cuasimomento cristalino es el mismo. En el grupo de bandas de -6.0 a -2.0 eV se identifica una amplia dispersión con solapamiento de las diferentes bandas, lo que propone la presencia de orbitales híbridos.

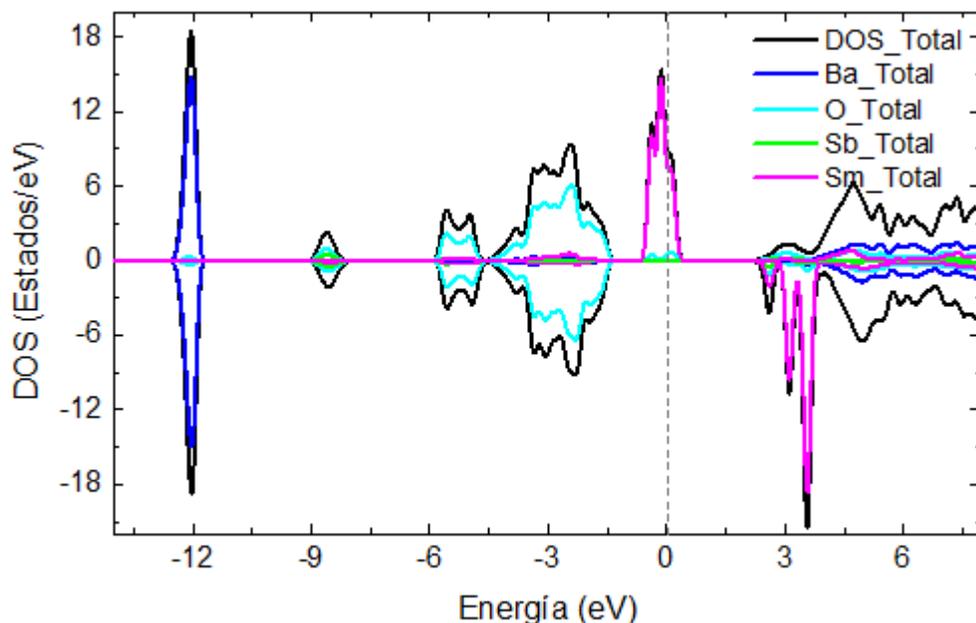


Figura 5-16.: Densidades totales por átomo para la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Para complementar el análisis de bandas, en la figura 5-16 se grafican la densidad de estados totales en línea negra para las dos configuraciones de spin y las densidades de estados para cada átomo de la estructura cristalina. Alrededor del nivel de Fermi se observan estados en mayor medida del Sm y en pequeña cantidad del O y Sb para la orientación de spin up, lo que privilegia el transporte de carga para esta configuración de spin. En el grupo de bandas más interno, ubicado en ~ -12 eV se tiene que orbitales de Ba son los que más hacen presencia, aunque también se alcanza a divisar una pequeño aporte de orbitales de O; esto se da tanto para el spin up como para el spin down. Continuando con el grupo que está ubicado en ~ -9.0

eV, se observan orbitales de O y Sb en ambas orientaciones de spin. En el grupo de -6.0 a -2.0 eV se distinguen dos subgrupos de bandas, uno que va desde -6.0 a -4.5 eV, donde la mayoría de orbitales pertenecen al O, y otro segundo subgrupo que va desde -4.5 a 2.0 eV, con mayoría de orbitales de O.

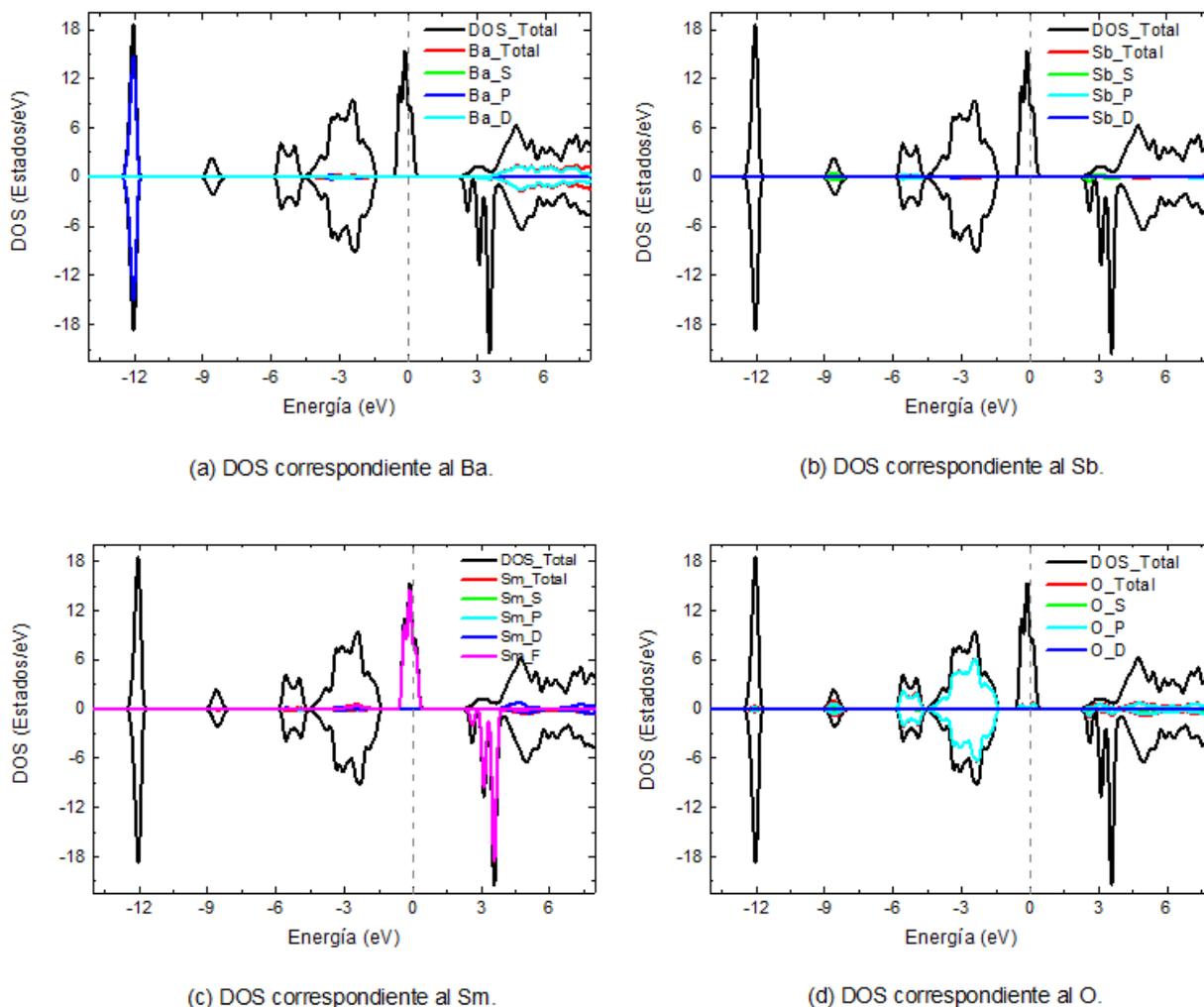


Figura 5-17.: Contribuciones parciales a la densidad de estados debidas a cada elemento y sus respectivos orbitales para la perovskita Ba_2SmSbO_6 .

Con el fin de estudiar lo que ocurre cerca del nivel de Fermi y observar cuales son los orbitales que hacen el mayor aporte a los estados de valencia se graficaron las contribuciones parciales a la densidad de estados debidas a cada elemento y sus respectivos orbitales. De las figuras 5-17a y 5-17b se puede corroborar la falta de estados del Bario y del Antimonio con valores de energía cercanos al nivel de Fermi, mientras que si se observan las figuras 5-17c y 5-17d se puede concluir que los estados de valencia se deben a los orbitales p del oxígeno y f del Samario, siendo entonces estos orbitales los responsables directos del comportamiento de material conductor para la configuración de spin up y de material aislante para la confi-

guración de spin down.

Un material half-metálico es aquel que actúa como un conductor para los electrones que poseen una dirección de spin, mientras que actúa como un aislante para los electrones que poseen una dirección de spin contraria; por lo tanto, el material Ba_2SmSbO_6 pertenece a esa familia de materiales. Estos materiales magnéticos half-metálicos, como la perovskita Ba_2SmSbO_6 aquí estudiada, han llamado fuertemente la atención debido a sus aplicaciones prometedoras en dispositivos espintrónicos [63–68], como discos duros magnéticos, junturas magnéticas de tunelamiento [69, 70], dispositivos de inyección de spin, memorias magnéticas de acceso aleatorio no-volátiles y sensores magnéticos [71, 72].

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1. Conclusiones

6.1.1. Compuesto Ba_2YSbO_6

Se obtuvo el material Ba_2YSbO_6 con estructura cúbica doble, perteneciente al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (#225), mediante la técnica de reacción en estado sólido. El refinamiento Rietveld con el programa GSAS-II del difractograma experimental mostró la existencia de una superestructura, con la presencia de los cationes Y y Sb , alternándose a lo largo de los ejes cristalográficos de la celda unitaria. El parámetro $wR = 5,047\%$ da cuenta del buen ajuste del refinamiento.

Se tomaron micrografías con el microscopio electrónico de barrido, las cuales mostraron granos de forma poliédrica y de diversos tamaños. Las imágenes tomadas con la información de los electrones retrodispersados certificaron que no hay diferencias significantes en el contraste de los granos, lo que evidencia la existencia de fase única en la muestra. El estudio estadístico sobre el tamaño promedio de los granos arrojó un valor de $0.38426 \mu m$. Las medidas de composición química a través de la técnica EDX mostraron que la muestra contenía porcentajes de los elementos muy similares a los esperados.

Las medidas de magnetización en función de la temperatura para los campos $H = 200$ y 500 Oe revelaron una marcada irreversibilidad magnética entre los procedimientos FC y ZFC. En el intervalo de 50 a 80 K se observó un antiferromagnetismo frustrado, seguido de un ferromagnetismo que dispara la respuesta magnética en $T \sim 119$ hasta 125 K, para finalmente disminuir con el inverso de la temperatura, aproximadamente. Las curvas de magnetización en función del campo magnético externo presentaron un comportamiento ferromagnético para campos bajos, con una histéresis estrecha y sin ningún tipo de saturación hasta los 30 kOe. La medición de la magnetización en función de la temperatura para campos altos mostró la desaparición de la irreversibilidad magnética, debido a que el ferromagnetismo prevalece sobre los mecanismos de corto alcance del antiferromagnetismo observado a bajas temperaturas con campos bajos.

La caracterización óptica mostró el carácter de aislante del material Ba_2YSbO_6 , presentando una brecha de energía de 4.61 eV.

Los cálculos DFT estimaron un valor de la brecha de energía del material de 3.9 eV.

En general, la perovskita Ba_2YSbO_6 demostró un comportamiento de aislante ferromagnético de Mott que ya ha sido reportado en la perovskita doble Ba_2NaOsO_6 . La manifestación de la respuesta ferromagnética en un material aislante le confiere posibles aplicaciones en la industria de la espintrónica, como las uniones de dispositivos magnéticos y cuánticos de Josephson sin disipación.

6.1.2. Compuesto Ba_2SmSbO_6

Muestras del material Ba_2SmSbO_6 fueron producidas por el método de reacción en estado sólido. El análisis cristalográfico se realizó mediante el refinamiento Rietveld de los patrones experimentales de difracción de rayos X, que revelan que este material cristaliza en una estructura cúbica, perteneciendo al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (#225). Los parámetros de refinamiento fueron $wR = 4.078\%$, $RF^2 = 2.801\%$ y $RF = 3.839\%$, lo que dice que el refinamiento fue bueno.

La topología superficial granular de las muestras en las micrográficas reveló granos de forma poliédrica, de diversos tamaños y de dimensiones micrométricas. Los colores entre los diferentes granos no evidencian un contraste significativo entre ellos, por lo tanto se demuestra la existencia de una única fase dentro de la muestra del material. El tamaño de grano estimado fue de $0.26021 \pm 0.00509 \mu m$. El estudio EDX entregó como resultado que la composición química de la muestra analizada es muy similar a la esperada.

Las curvas de magnetización en función del campo magnético externo evidenciaron un ferromagnetismo débil, con un comportamiento lineal y sin saturación hasta los 30 kOe. La magnetización remanente como la de aparente saturación disminuyen con el aumento de la temperatura, mientras que el campo coercitivo hace lo contrario, aumenta con el aumento de la temperatura. Las medidas de magnetización en función de la temperatura mostraron la falta de irreversibilidad magnética, estando de acuerdo con el ordenamiento catiónico que entregó como resultado el refinamiento Rietveld.

Las medidas de reflectancia difusa arrojaron un valor de la brecha de energía del material de 5.5 eV.

Los cálculos de las propiedades electrónicas mostraron un carácter halfmetálico del material, con una brecha de energía de 4.3 eV para la polarización de spin down y un comportamiento de conductor para el spin up.

La perovskita Ba_2SmSbO_6 en general presenta ferromagnetismo débil a campos bajos y según los cálculos DFT es un material halfmetálico, por lo tanto tiene aplicaciones prometedoras en dispositivos espintrónicos, como discos duros magnéticos, juntas magnéticas de tunelamiento, dispositivos de inyección de spin, memorias de acceso aleatorio magnéticas no volátiles y sensores magnéticos.

6.2. Recomendaciones

Estos materiales pueden elaborarse mediante el método químico de Pechini, en donde se obtiene un mejor difractograma y picos más definidos, pero con propiedades magnéticas diferentes, debido al tamaño nanométrico de las partículas de la muestra.

Para mejorar los cálculos DFT de la energía, es necesario modificar el potencial de Becke-Johnson (mBJ). Esta modificación cambia el potencial de correlación LDA, permitiendo que el cálculo de la energía sea más preciso.

A. Anexo: Deducción de la ecuación de estado de Murnaghan

La optimización de los materiales Ba_2YSbO_6 y Ba_2SmSbO_6 se hizo mediante el cálculo de la energía mínima de las estructuras para diferentes valores del volumen y ajustándola a la ecuación de estado de Murnaghan. Esta ecuación [73] se obtiene asumiendo un comportamiento lineal del modulo de compresibilidad como:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (A-1)$$

Según evidencia experimental se tiene que:

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T = cte = B_0' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{T, P=0} \quad (A-2)$$

$V = V_0$

donde $V = V_0$, $P = 0$ es el punto de equilibrio. Integrando A-2 se llega a:

$$\int_{B_0}^B dB = B_0' \int_0^P dP$$

$$B = B_0 + B_0' P \quad \text{con } T = cte \quad (A-3)$$

Igualando A-1 con A-3 y desarrollando se obtiene:

$$B = B_0 + B_0' P = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

$$(B_0 + B_0' P) dV = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T V dV$$

$$\frac{dV}{V} = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV}{B_0 + B_0' P}$$

$$\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = - \int_{P=0}^P \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV}{B_0 + B_0' P}$$

$$\ln V \Big|_{V_0}^V = - \frac{1}{B_0'} \ln (B_0 + B_0' P) + \ln (B_0)$$

$$\ln V^{B_0'} \Big|_{V_0}^V = - \ln (B_0 + B_0' P) + \ln (B_0) \quad (A-4)$$

Evaluando los límites de integración de la izquierda en A-4,

$$\begin{aligned}
\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)^{B_0'} &= \ln\left(\frac{B_0}{B_0 + B_0'P}\right) \\
\left(\frac{V}{V_0}\right)^{B_0'} &= \frac{B_0}{B_0 + B_0'P} \\
P &= \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'} - 1 \right]
\end{aligned} \tag{A-5}$$

La ecuación A-5 es una ecuación de estado de la presión en función del volumen para un número fijo de partículas a la temperatura del cero absoluto. Además, a temperatura cero, la presión puede escribirse en función del volumen solamente,

$$P(V) = -\frac{dE(V)}{dV} \tag{A-6}$$

Integrando A-5 y asumiendo B_0 y B_0' independientes del volumen,

$$\begin{aligned}
P &= \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'} - 1 \right] = -\frac{dE}{dV} \\
-\int_{E_0}^E \left(\frac{dE}{dV}\right) dV &= \frac{B_0}{B_0'} \left[\int_{V_0}^V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'} dV - \int_{V_0}^V dV \right] \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0}{B_0'}\right) \left[V_0^{B_0'} \int_{V_0}^V V^{-B_0'} dV - V + V_0 \right] \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0}{B_0'}\right) \left[V_0^{B_0'} \left(\frac{V^{-B_0'+1}}{1-B_0'}\right)_{V_0} + V - V_0 \right] \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0}{B_0'}\right) \left[\frac{V_0^{B_0'}}{B_0' - 1} \left(\frac{V}{V^{B_0'}} - \frac{V_0}{V^{B_0'}}\right) + V - V_0 \right] \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0}{B_0'}\right) \left[\frac{1}{B_0' - 1} \left(\frac{V_0^{B_0'} V}{V_0^{B_0'}} - V_0\right) + V - V_0 \right] \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0 V}{B_0'}\right) \left[\frac{\frac{V_0}{V} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'-1} - \frac{V_0}{V}}{B_0' - 1} + 1 - \frac{V_0}{V} \right] \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0 V}{B_0'}\right) \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'} - \frac{V_0}{V} + \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) (B_0' - 1)}{B_0' - 1} \right] \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0 V}{B_0'}\right) \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'} - \frac{V_0}{V} + (B_0' - 1) - \left(\frac{V_0}{V}\right) (B_0' - 1)}{B_0' - 1} \right]
\end{aligned} \tag{A-7}$$

Continuando con el desarrollo algebraico se tiene que,

$$\begin{aligned}
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0 V}{B_0'} \right) \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - \frac{V_0}{V} B_0' + (B_0' - 1)}{B_0' - 1} \right] \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0 V}{B_0'} \right) \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'}}{B_0' - 1} - \frac{V_0}{V} \frac{B_0'}{B_0' - 1} + 1 \right] \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0 V}{B_0'} \right) \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \left(\frac{B_0 V}{B_0'} \right) \frac{V_0}{V} \frac{B_0'}{B_0' - 1} \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0 V}{B_0'} \right) \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \\
-E + E_0 &= \left(\frac{B_0 V}{B_0'} \right) \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V} \right)^{1-B_0'} - 1}{B_0' - 1} - \frac{V}{V_0} + 1 \right] \tag{A-8}
\end{aligned}$$

La expresión A-8 se conoce como la ecuación de estado de Murnaghan.

B. Anexo: Teoría de Kubelka-Munk

La teoría de Kubelka-Munk es una herramienta para estudiar las propiedades ópticas de materiales con inhomogeneidades, esto es, aquellos sistemas con un campo de aplicación muy amplio [12]. Kubelka-Munk supusieron un material con espesor finito z y con extensión xy infinita, despreciando los efectos de borde. También supusieron un material homogéneo, pero con inhomogeneidades de tamaño comparablemente menor al grosor z . Igualmente consideraron que el medio incidente y la película pigmentada fueran de la misma especie. Teniendo en cuenta las suposiciones anteriores, definieron dos ecuaciones diferenciales para representar el promedio de la intensidad que penetra el material.

$$dI_{\downarrow} = -(K + S) I_{\downarrow} dz + S J_{\uparrow} dz \quad (\text{B-1})$$

$$dJ_{\uparrow} = (K + S) J_{\uparrow} dz - S I_{\downarrow} dz \quad (\text{B-2})$$

donde I_{\downarrow} y J_{\uparrow} son los flujos de entrada y de salida, respectivamente. K y S son los coeficientes de absorción y esparcimiento de Kubelka-Munk, es decir proporcionan toda la cantidad de luz que es absorbida y esparcida a lo largo del espesor del material.

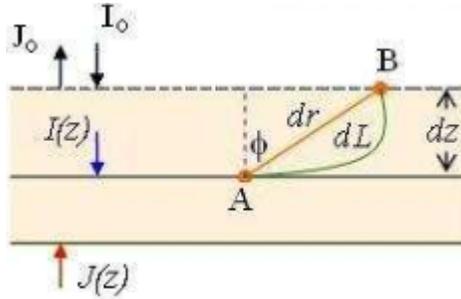


Figura B-1.: Esquema de un medio que absorbe y esparce luz [12].

La distancia promedio que recorre un rayo al atravesar la capa se obtiene mediante las ecuaciones:

$$\langle dL \rangle_{I_{\downarrow}} = dz \left\langle \frac{1}{\cos \phi} \right\rangle = dz \int_0^{\pi/2} \frac{1}{I_{\downarrow}} \frac{\partial I_{\downarrow}}{\partial \phi} \frac{d\phi}{\cos \phi} = \alpha_{I_{\downarrow}} dz \quad (\text{B-3})$$

$$\langle dL \rangle_{J_{\uparrow}} = dz \left\langle \frac{1}{\cos \phi} \right\rangle = dz \int_0^{\pi/2} \frac{1}{J_{\uparrow}} \frac{\partial J_{\uparrow}}{\partial \phi} \frac{d\phi}{\cos \phi} = \alpha_{J_{\uparrow}} dz \quad (\text{B-4})$$

donde $\frac{\partial I_{\downarrow}}{\partial \phi}$ es la distribución angular de la luz en el medio y $\alpha_{I_{\downarrow}}$ está relacionada con la distribución de la intensidad del flujo entrante al medio. El cálculo de las variaciones [12] de las intensidades al pasar la capa infinitesimal dz se hace mediante las ecuaciones:

$$(k + s) I_{\downarrow} \langle dL \rangle_{I_{\downarrow}} = (k + s) I_{\downarrow} \alpha_{I_{\downarrow}} dz \quad (\text{B-5})$$

$$(k + s) J_{\uparrow} \langle dL \rangle_{J_{\uparrow}} = (k + s) J_{\uparrow} \alpha_{J_{\uparrow}} dz \quad (\text{B-6})$$

donde k y s son las probabilidades de que la luz sea absorbida o esparcida e $I_{\downarrow} \alpha_{I_{\downarrow}}$ y $J_{\uparrow} \alpha_{J_{\uparrow}}$ están relacionadas con la distribución de intensidad de flujo en las dos direcciones.

La variación de la intensidad de los flujos en ambas direcciones al atravesar una distancia dz cuando ambos flujos se dan simultáneamente, se representa a través de las ecuaciones:

$$\frac{dI_{\downarrow}}{dz} = -(k + s) \alpha_{I_{\downarrow}} I_{\downarrow} + s \alpha_{J_{\uparrow}} J_{\uparrow} \quad (\text{B-7})$$

$$\frac{dJ_{\uparrow}}{dz} = -(k + s) \alpha_{J_{\uparrow}} J_{\uparrow} + s \alpha_{I_{\downarrow}} I_{\downarrow} \quad (\text{B-8})$$

Si se supone que $\alpha_{I_{\downarrow}} = \alpha_{J_{\uparrow}} = \alpha = cte$ y se compara las ecuaciones B-1 con B-7 y B-2 con B-8, entonces se tiene que los coeficientes de Kubelka-Munk son $K = \alpha k$ y $S = \alpha s$.

En el caso de iluminación difusa, suponiendo que la distribución de la luz no cambia al entrar al medio, las distribuciones angulares de la intensidad de la luz vienen dadas por:

$$\frac{\partial I_{\downarrow}}{\partial \phi} = I_{\downarrow} 2 \sin \phi \cos \phi = I_{\downarrow} \sin 2\phi \quad (\text{B-9})$$

$$\frac{\partial J_{\uparrow}}{\partial \phi} = J_{\uparrow} 2 \sin \phi \cos \phi = J_{\uparrow} \sin 2\phi \quad (\text{B-10})$$

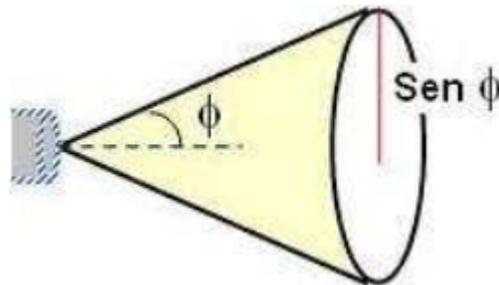


Figura B-2.: Distribución angular de la intensidad de la luz [12].

Al reemplazar B-9 en B-3 o B-10 en B-4 se encuentra $\alpha=2$. Teniendo en cuenta este valor e igualando B-1 con B-7 y B-2 con B-8 y suponiendo un esparcimiento isotrópico, se tiene que:

$$S = s \quad (\text{B-11})$$

$$K = 2k \quad (\text{B-12})$$

Con la teoría de Kubelka-Munk [12] se consigue una ecuación para la reflectancia, considerando las inhomogeneidades de la película.

$$R_{KM} = \frac{J_{\uparrow}}{I_{\downarrow}} = \frac{1 - R_{sus} [a - b \cot (bSz)]}{a + b \cot (bSz) - R_{sus}} \quad (\text{B-13})$$

donde $a = \frac{S+K}{S}$, $b = (a^2 - 1)^2$ y R_{sus} es la reflectancia difusa del sustrato. Si se supone que el grosor de la película es infinito y por lo tanto la reflectancia del sustrato es despreciable, entonces se obtiene una expresión más sencilla para la reflectancia de Kubelka-Munk:

$$R_{KM} |_{z \rightarrow \infty} = \frac{J_{\uparrow}}{I_{\downarrow}} |_{z \rightarrow \infty} = \frac{1}{a + b} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(1 + \frac{K}{S}\right)^2 - 1} \quad (\text{B-14})$$

Bibliografía

- [1] Sami Vasala and Maarit Karppinen. $A_2B'B''O_6$ perovskites: a review. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(1-2):1–36, 2015.
- [2] Michael W Lufaso and Patrick M Woodward. Jahn–teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(1):10–20, 2004.
- [3] Nicola A Spaldin. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 2010.
- [4] Stefaan Cottenier. Density functional theory and the family of (l) apw-methods: a step-by-step introduction. *KU Leuven, Belgium: Instituut voor Kern-en Stralingsfysica*, 2004.
- [5] Bob B He. *Two-dimensional X-ray diffraction*. John Wiley & Sons, 2018.
- [6] Brandon Cheney. Introduction to scanning electron microscopy. *Materials Engineering department San Jose State University*, 2007.
- [7] A Rosales Rivera, JA Restrepo, MA Sanin, and OE Patiño. Desarrollo de un magnetómetro de muestra vibrante. *Revista Colombiana de Física*, 38(1), 2006.
- [8] William Oswaldo Sosa Correa et al. *Cálculos termodinámicos, electrónicos y magnéticos para el compuesto Sr_2MnSbO_6 mediante DFT*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia.
- [9] Wikimedia Commons. File:brillouin zone (1st, fcc).svg — wikimedia commons, the free media repository, 2010. [Online; accessed 18-February-2019].
- [10] Vipin Kumar, Sachin Kr Sharma, TP Sharma, and V Singh. Band gap determination in thick films from reflectance measurements. *Optical materials*, 12(1):115–119, 1999.
- [11] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational materials science*, 49(2):299–312, 2010.
- [12] Ana Carolina Keiman Freire. *Propiedades Ópticas de Polímeros Aplicadas a Pinturas Decorativas*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.

- [13] Aslam Hossain, Prasanta Bandyopadhyay, and Sanjay Roy. An overview of double perovskites $A_2B'B''O_6$ with small ions at a site: Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 740:414–427, 2018.
- [14] Ronald M Scanlan, Alexis P Malozemoff, and David C Larbalestier. Superconducting materials for large scale applications. *Proceedings of the IEEE*, 92(10):1639–1654, 2004.
- [15] Weiren Xia, Heng Wu, Piaojie Xue, and Xinhua Zhu. Microstructural, magnetic, and optical properties of pr-doped perovskite manganite $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ nanoparticles synthesized via sol-gel process. *Nanoscale research letters*, 13(1):135, 2018.
- [16] Hongbo Liu and Xue Yang. A brief review on perovskite multiferroics. *Ferroelectrics*, 507(1):69–85, 2017.
- [17] Liu Yu-Kuai, Yin Yue-Wei, and Li Xiao-Guang. Colossal magnetoresistance in manganites and related prototype devices. *Chinese Physics B*, 22(8):087502, 2013.
- [18] JY Moon, MK Kim, Young Jai Choi, and N Lee. Giant anisotropic magnetocaloric effect in double-perovskite Gd_2CoMnO_6 single crystals. *Scientific reports*, 7(1):16099, 2017.
- [19] Vinod Kumar Joshi. Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices. *Engineering science and technology, an international journal*, 19(3):1503–1513, 2016.
- [20] P Garcia Casado, A Mendiola, and I Rasines. On the perovskites Ba_2LnSbO_6 (Ln= Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 510(3):194–198, 1984.
- [21] Shumpei Otsuka and Yukio Hinatsu. Structures and magnetic properties of rare earth double perovskites containing antimony or bismuth Ba_2LnMO_6 (Ln=rare earths; M=Sb,Bi). *Journal of Solid State Chemistry*, 227:132–141, 2015.
- [22] WT Fu and DJW Ijdo. X-ray and neutron powder diffraction study of the double perovskites Ba_2LnSbO_6 (Ln=La,Pr,Nd and Sm). *Journal of Solid State Chemistry*, 178(7):2363–2367, 2005.
- [23] AV Gil Rebaza, CE Deluque Toro, DA Landínez Téllez, and J Roa-Rojas. Electronic structure of the double perovskite $Ba_2Er(Nb, Sb)O_6$. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 480, page 012041. IOP Publishing, 2014.
- [24] R Cardona, R Moreno Mendoza, LA Carrero Bermúdez, DA Landínez Téllez, and J Roa-Rojas. Crystalline, magnetic and electronic structure of the Ba_2DySbO_6 complex perovskite. *Journal of Low Temperature Physics*, 182(1-2):61–71, 2016.

- [25] J Kurian, J Koshy, PRS Wariar, YP Yadava, and AD Damodaran. Synthesis and characterization of rare-earth barium antimonates, a new group of complex perovskites suitable as substrates for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films. *Journal of Solid State Chemistry*, 116(1):193–198, 1995.
- [26] R Jose, J Konopka, X Yang, A Konopka, M Ishikawa, and J Koshy. Crystal structure and dielectric properties of a new complex perovskite oxide Ba_2LaSbO_6 . *Applied Physics A*, 79(8):2041–2047, 2004.
- [27] C Vijayakumar, H Padma Kumar, Jijimon K Thomas, Sam Solomon, SUK Nair, PRS Wariar, and J Koshy. Synthesis and characterization of Ba_2SmSbO_6 nanoparticles. *Modern Physics Letters B*, 21(19):1227–1234, 2007.
- [28] Wen-Jun Zheng, Hong-Bo Huang, Li-Yan Wu, and YF Xia. Hydrothermal synthesis and structure characterization of double perovskite-type oxide, Ba_2SmSbO_6 . *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 25(12):2199–2203, 2004.
- [29] KV Paulose, J Koshy, and AD Damodaran. Synthesis of YBa_2SbO_6 : A possible new substrate for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films. *Superconductor Science and Technology*, 5(1):31, 1992.
- [30] C Vijayakumar, H Padma Kumar, Jijimon K Thomas, PRS Wariar, and J Koshy. Synthesis and characterization of Ba_2YSbO_6 nanoparticles through a modified combustion process. *Materials Letters*, 61(27):4924–4927, 2007.
- [31] Liyan Wu, Xiaoyan Mei, and Wenjun Zheng. Hydrothermal synthesis and characterization of double perovskite Ba_2YSbO_6 . *Materials Letters*, 60(19):2326–2330, 2006.
- [32] Golak Mondal, D Jha, AK Himanshu, J Lahiri, BK Singh, Uday Kumar, and Rajyavardhan Ray. Ab-initio study of double perovskite Ba_2YSbO_6 . In *AIP Conference Proceedings*, volume 1942, page 090026. AIP Publishing, 2018.
- [33] AS Bhalla, Ruyan Guo, and Rustum Roy. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1):3–26, 2000.
- [34] VM Goldschmidt. Vm goldschmidt, naturwissenschaften 14, 477 (1926). *Naturwissenschaften*, 14:477, 1926.
- [35] Bradley E Day, Nicholas D Bley, Heather R Jones, Ryan M McCullough, Hank W Eng, Spencer H Porter, Patrick M Woodward, and Paris W Barnes. Structures of ordered tungsten-or molybdenum-containing quaternary perovskite oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 185:107–116, 2012.
- [36] Patrick M Woodward. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. *Acta Crystallographica Section B*, 53(1):32–43, 1997.

- [37] Atsushi Okazaki and Yasutaka Suemune. The crystal structures of $KMnF_3$, $KFeF_3$, $KCoF_3$, $KNiF_3$ and $KCuF_3$ above and below their Neel temperatures. *Journal of the Physical Society of Japan*, 16(4):671–675, 1961.
- [38] G Shirane, H Danner, and R Pepinsky. Neutron diffraction study of orthorhombic $BaTiO_3$. *Physical Review*, 105(3):856, 1957.
- [39] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [40] Helmut Eschrig. *The fundamentals of density functional theory*, volume 2. Springer, 2003.
- [41] Wolfram Koch and Max C Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015.
- [42] Lesley E Smart and Elaine A Moore. *Solid state chemistry: an introduction*. CRC press, 2016.
- [43] GA Pérez Alcázar and Colorado Restrepo. Difracción de rayos x y el método rietveld. teoría y software de refinamiento. *Universidad del Valle: Cali, Colombia*, 2015.
- [44] P Blaha, K Schwarz, G Madsen, D Kvasnicka, and J Luits. Wien2k userguide. *Vienna University of Technology, Vienna*, 2001.
- [45] BV PANalytical. X'pert highscore plus software. *Almelo, Netherlands*, 2011.
- [46] Brian H Toby and Robert B Von Dreele. Gsas-ii: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 46(2):544–549, 2013.
- [47] Erwin Parthé, Louise Gelato, Bernard Chabot, Marinella Penzo, Karin Cenzual, and Roman Gladyshevskii. Crystal chemical characterization of inorganic structure types. In *TYPIX—Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types*, pages 41–260. Springer, 1993.
- [48] Michael W Lufaso and Patrick M Woodward. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program spuds. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 57(6):725–738, 2001.
- [49] Koichi Momma and Fujio Izumi. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [50] Caroline A Schneider, Wayne S Rasband, and Kevin W Eliceiri. Nih image to imagej: 25 years of image analysis. *Nature methods*, 9(7):671, 2012.

- [51] Sergey A Ivanov, Alexander A Bush, Adam I Stash, Konstantin E Kamentsev, Valerii Ya Shkuratov, Yaroslav O Kvashnin, Carmine Autieri, Igor Di Marco, Biplab Sanjal, Olle Eriksson, et al. Polar order and frustrated antiferromagnetism in perovskite Pb_2MnWO_6 single crystals. *Inorganic chemistry*, 55(6):2791–2805, 2016.
- [52] L Lopez-Diaz, L Torres, and E Moro. Transition from ferromagnetism to superparamagnetism on the nanosecond time scale. *Physical Review B*, 65(22):224406, 2002.
- [53] John Emsley. *Nature's building blocks: an AZ guide to the elements*. Oxford University Press, 2011.
- [54] L Lu, M Song, W Liu, AP Reyes, P Kuhns, HO Lee, IR Fisher, and VF Mitrović. Magnetism and local symmetry breaking in a mott insulator with strong spin orbit interactions. *Nature communications*, 8:14407, 2017.
- [55] Dechao Meng, Hongli Guo, Zhangzhang Cui, Chao Ma, Jin Zhao, Jiangbo Lu, Hui Xu, Zhicheng Wang, Xiang Hu, Zhengping Fu, et al. Strain-induced high-temperature perovskite ferromagnetic insulator. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(12):2873–2877, 2018.
- [56] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [57] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [58] FD Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 30(9):244, 1944.
- [59] Katharine E Stitzer, Mark D Smith, and Hans-Conrad zur Loye. Crystal growth of Ba_2MOsO_6 (M=Li, Na) from reactive hydroxide fluxes. *Solid State Sciences*, 4(3):311–316, 2002.
- [60] Gang Chen, Rodrigo Pereira, and Leon Balents. Exotic phases induced by strong spin-orbit coupling in ordered double perovskites. *Physical Review B*, 82(17):174440, 2010.
- [61] NC Bristowe, Julien Varignon, Denis Fontaine, Eric Bousquet, and Ph Ghosez. Ferromagnetism induced by entangled charge and orbital orderings in ferroelectric titanate perovskites. *Nature communications*, 6:6677, 2015.
- [62] H Wondratschek. Special topics on space groups. In *International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry*, pages 732–740. Springer, 2006.

- [63] Yasir Saeed, Safdar Nazir, Ali Shaukat, and Ali H Reshak. Ab-initio calculations of co-based diluted magnetic semiconductors $Cd_{1-x}Co_xX$ ($X=S, Se, Te$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(20):3214–3222, 2010.
- [64] S Nazir, N Ikram, SA Siddiqi, Y Saeed, A Shaukat, and Ali Hussain Reshak. First principles density functional calculations of half-metallic ferromagnetism in $Zn_{1-x}Cr_xS$ and $Cd_{1-x}Cr_xS$. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 14(1):1–6, 2010.
- [65] Hardev S Saini, Mukhtiyar Singh, Ali H Reshak, and Manish K Kashyap. Emergence of half metallicity in cr-doped gap dilute magnetic semiconductor compound within solubility limit. *Journal of Alloys and Compounds*, 536:214–218, 2012.
- [66] B Merabet, Y Al-Douri, H Abid, and Ali H Reshak. Electronic and optical properties of $(Al_xGa_{1-x})_{1-y}Mn_y$ as single crystal: a new candidate for integrated optical isolators and spintronics. *Journal of Materials Science*, 48(2):758–764, 2013.
- [67] Hardev S Saini, Mukhtiyar Singh, Ali H Reshak, and Manish K Kashyap. Variation of half metallicity and magnetism of $Cd_{1-x}Cr_xZ$ ($Z=S, Se$ and Te) DMS compounds on reducing dilute limit. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 331:1–6, 2013.
- [68] Mukhtiyar Singh, Hardev S Saini, Jyoti Thakur, Ali H Reshak, and Manish K Kashyap. Disorder dependent half-metallicity in Mn_2CoSi inverse heusler alloy. *Journal of Solid State Chemistry*, 208:71–77, 2013.
- [69] Sabine Wurmehl, Gerhard H Fecher, Hem Chandra Kandpal, Vadim Ksenofontov, Claudia Felser, and Hong-Ji Lin. Investigation of Co_2FeSi : The heusler compound with highest curie temperature and magnetic moment. *Applied physics letters*, 88(3):032503, 2006.
- [70] Wenhong Wang, Enke Liu, Masaya Kodzuka, Hiroaki Sukegawa, Marec Wojcik, Eva Jedryka, GH Wu, Koichiro Inomata, Seiji Mitani, and Kazuhiro Hono. Coherent tunneling and giant tunneling magnetoresistance in $Co_2FeAl/MgO/CoFe$ magnetic tunneling junctions. *Physical Review B*, 81(14):140402, 2010.
- [71] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of modern physics*, 76(2):323, 2004.
- [72] Mustafa Karaca, Selçuk Kervan, and Nazmiye Kervan. Half-metallic ferromagnetism in the CsSe compound by density functional theory. *Journal of Alloys and Compounds*, 639:162–167, 2015.
- [73] VG Tyuterev and Nathalie Vast. Murnaghan’s equation of state for the electronic ground state energy. *Computational materials science*, 38(2):350–353, 2006.