



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Aspectos teóricos y experimentales de la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6

Karen Alexandra Muñoz Pulido

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física.
Bogotá, Colombia
2023

Aspectos teóricos y experimentales de la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6

Karen Alexandra Muñoz Pulido

Tesis de grado presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias-Física

Director:

PhD Jairo Arbey Rodríguez Martínez

Co-director:

PhD Crispulo Enrique Deluque Toro

Línea de Investigación:

Física de Nuevos Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de estudios de materiales GEMA y Grupo de Física de Nuevos Materiales.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física.
Bogotá, Colombia
2023

(Dedicatoria.)

A mi madre Cristina, mi hermano Miguel,
mis hermosos sobrinos David Santiago y Juan
Pablo, y a la memoria de mi padre y mi
hermana.

Agradecimientos

Quiero expresar mis agradecimientos a los doctores Jairo Roa, Crispulo Deluque, Jairo Arbey Rodríguez y David Landínez por compartir conmigo sus conocimientos, por su constante apoyo e infinita paciencia.

A todos los integrantes del grupo de Física de Nuevos Materiales por sus valiosas observaciones en los diferentes seminarios en donde tuve la oportunidad de participar.

A mi familia, por su constante apoyo, por darme ánimo cuando estaba a punto de desfallecer, gracias por creer en mí.

A mi amiga Ximena Velásquez, por motivarme a continuar por este maravilloso camino de la física, por sus consejos y apoyo.

Resumen

Aspectos teóricos y experimentales de la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6 .

En este trabajo se reporta la síntesis del material denominado ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6 mediante el método modificado de Pechini. Se realizó el estudio experimental de las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas y se implementó la teoría funcional de la densidad mediante el código VASP para analizar las bandas de energía, densidad de estados y las propiedades termofísicas que caracterizan a este material.

El refinamiento de Rietveld de los patrones experimentales de difracción de rayos X reveló la cristalización de este material en una estructura monoclinica similar a la perovskita, grupo espacial $P2_1/n$ (#14). Por otra parte, las imágenes de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica revelaron que la morfología de la superficie es esencialmente policristalina, con tamaños de grano medios entre 177 y 188 nm. Se aplicó la espectroscopia dispersiva de rayos X mostrando en el material La, Fe, Co y O en las proporciones estequiométricas esperadas.

Las curvas de histéresis magnética revelan el carácter ferromagnético de este material para diferentes temperaturas evaluadas. Además, las curvas de respuesta I-V muestran un comportamiento similar al de un semiconductor con una figura de exponente de mérito de 1.53 del tipo varistor. El comportamiento de semiconductor ferromagnético sugiere que la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6 tiene una potencial aplicación en dispositivos espintrónicos.

Se efectuaron cálculos ab initio de las propiedades electrónicas y termodinámicas para la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6 . Para efectuar los cálculos se usó GGA+U para incluir la energía de intercambio y correlación con la corrección del potencial de Hubbard indicado para los átomos de Fe y Co. Por medio de estos cálculos se estableció que la La_2FeCoO_6 se comporta como un semiconductor, con un gap de energía de $E_g = 2,35$ eV. Se observaron fuertes hibridaciones entre los orbitales de O-2p en la banda de valencia con los estados Fe^{2+} -3d y Co^{4+} -3d permiten explicar la naturaleza ferromagnética del material a través del mecanismo de superintercambio entre estados de alto espín de Fe^{2+} con estados de bajo espín de Co^{4+} mediado por los orbitales O^{2-} .

La dependencia del calor específico con respecto a la temperatura y la presión, el coeficiente de expansión térmica, la temperatura de Debye y el parámetro de Grüneisen, se calcularon a partir de la ecuación de estado utilizando el modelo de cuasi-armónico de Debye. Se observa que los resultados obtenidos para este material a nivel teórico son compatibles con los resultados experimentales reportados.

Palabras clave: Perovskita doble, método modificado de Pechini, respuesta ferromagnética, estructura electrónica, dependencia de los parámetros termodinámicos con la temperatura.

Abstract

Theoretical and experimental aspects of lanthanide ferrocobaltite La_2FeCoO_6

In this research is reported the synthesis for the lanthanide ferrocobaltite La_2FeCoO_6 using the modified Pechini route. The experimental study was carried out of structural, morphological and magnetic properties and density functional theory was used for studying energy bands, the density of states and termophysical properties of this perovskite.

The Rietveld refinement of the experimental patterns of X-ray diffraction revealed the crystallization of this material in a monoclinic structure belonging to the space group $P2_1/n$ (#14). Besides, the images of scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) revealed that the morphologic of the sample is essentially polycrystalline distribution wich is formed by grains of random sizes and shapes between 177 and 188 nm. Dispersive X-ray spectroscopy was applied showing in the material La, Fe, Co and O in the expected stoichiometric proportions.

The magnetic hysteresis curves reveal the ferromagnetic character of this material for different evaluated temperatures. In addition, the I-V response curves show behavior similar to a semiconductor with an exponent of merit figure of 1.53 of the varistor type. The ferromagnetic semiconductor behavior suggests that lanthanide ferrocobaltite La_2FeCoO_6 has a potential application in spintronic devices.

Ab initio calculations of the electronic and thermodynamic properties for the ferrocobaltite of the perovskite-type La_2FeCoO_6 are reported. To carry out the calculations, GGA+U was used to include the energy of exchange and correlation with the correction of the Hubbard potential indicated for the Fe and Co atoms. Through these calculations it was established that La_2FeCoO_6 behaves like a semiconductor, with an energy gap of $E_g = 2,35 eV$. Strong hybridizations were observed between the O-2p orbitals in the valence band with the Fe^{2+} -3d and $Co^{4+} - 3d$ states, allowing to explain the ferromagnetic nature of the material through the super-exchange mechanism between high-spin states⁴⁺ of Fe^{2+} with low-spin states of Co^{4+} mediated by O^{2-} orbitals.

The dependence of specific heat with respect to temperature and pressure, as well as the coefficient of thermal expansion, the Debye temperature, and the Grüneisen parameter were

calculated from the equation of state, using the quasi-harmonic Debye model. Theoretical results obtained are comparable with the experimental values obtained in the literature.

Keywords: Double perovskite, Pechini method, ferromagnetic response, electronic structure, Temperature thermodynamical parameters dependence.

Contenido

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
1. Introducción.	2
1.1. Objetivos.	3
1.1.1. Objetivo general.	3
1.1.2. Objetivos específicos.	3
2. Aspectos teóricos	4
2.1. Perovskitas.	4
2.1.1. Perovskitas dobles.	5
2.1.2. Distorsiones de las perovskitas.	6
2.1.3. Factor de tolerancia.	7
2.2. Propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales.	8
2.2.1. Propiedades eléctricas.	8
2.2.2. Propiedades magnéticas.	11
2.3. Relevancia de cálculos de estructura electrónica.	18
2.3.1. Fundamentos de la DFT.	18
2.3.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn.	19
2.3.3. Métodos para aproximar E_{xc} : LDA y GGA.	24
3. Técnicas experimentales.	26
3.1. Método modificado de Pechini.	26
3.1.1. Preparación de la muestra.	27
3.2. Difracción de rayos X.	28
3.2.1. Generación de rayos X.	29
3.2.2. Ley de Bragg.	30
3.2.3. Geometría de Bragg-Bretano.	31
3.3. Refinamiento Rietveld.	33
3.3.1. Cálculo de la intensidad de los picos.	33
3.3.2. Cálculo del factor de estructura.	34
3.3.3. Funciones para modelar el perfil del patrón de difracción.	34
3.3.4. Fondo del patrón de difracción.	35

3.4.	Análisis de datos cristalográficos. Software GSAS-II.	36
3.5.	Espectroscopía EDX	37
3.6.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	38
3.6.1.	Características del microscopio usado en el estudio.	40
3.7.	Microscopía de fuerza atómica (AFM).	41
3.7.1.	Características del equipo utilizado.	42
3.8.	Magnetómetro de muestra vibrante.	43
4.	Caracterización y análisis de la perovskita La_2FeCoO_6.	45
4.1.	Características cristalográficas y microestructurales.	45
4.2.	Morfología y composición de la muestra.	50
4.3.	Respuesta magnética del material La_2FeCoO_6	53
4.4.	Respuesta eléctrica del material La_2FeCoO_6	56
5.	Cálculos DFT. Programa VASP.	59
5.1.	Código VASP.	59
5.2.	Archivos de entrada.	60
5.2.1.	Archivo INCAR.	61
5.2.2.	Archivo POSCAR.	65
5.2.3.	Archivo POTCAR.	66
5.2.4.	Archivo KPOINTS.	66
5.3.	Archivos de salida.	67
6.	Resultados y análisis de los cálculos en el marco de la DFT.	70
6.1.	Detalles computacionales.	70
6.2.	Características estructurales.	71
6.2.1.	Índice de inestabilidad global y factor de tolerancia.	71
6.2.2.	Estabilidad estructural.	71
6.3.	Propiedades electrónicas. Estructura de bandas y densidad de estados.	74
6.4.	Propiedades termofísicas.	77
7.	Conclusiones y recomendaciones.	82
7.1.	Conclusiones.	82
7.2.	Recomendaciones.	84
A.	Anexo A: Archivos de entrada usados para los cálculos con el código VASP	85
	Bibliografía	88

Lista de Figuras

2-1. Perovskita simple visualizada con el programa VESTA.	4
2-2. Representación octaédrica de una perovskita simple visualizada con el programa VESTA.	5
2-3. Representación octaédrica de una perovskita doble visualizada con el programa VESTA.	6
2-4. Ordenamientos de las perovskitas dobles: (a) Rock-salt, (b) ordenamiento por láminas y (c) ordenamiento por columnas. Tomado de [1].	7
2-5. Grupos espaciales de acuerdo con la notación de Glazer. Tomado de [2] . . .	7
2-6. Capacitor de placas paralelas, (a) cuando hay vacío entre las placas y (b) cuando hay un material dieléctrico entre las placas. Tomado de [3].	9
2-7. Celda unitaria del $BaTiO_3$. (a) Proyección tridimensional y (b) mostrando una de las caras en donde se puede ver el ligero desplazamiento de los iones de Ti y O con respecto a las posiciones simétricas esperadas. Tomado de [3].	11
2-8. Material piezoeléctrico, (a) material sin la aplicación de una fuerza externa, (b) material sometido a una fuerza externa que en este caso es de compresión. Tomado de [3]	12
2-9. Característica de un material diamagnético en presencia de un campo. Tomado de [3].	13
2-10. Comportamiento de un material paramagnético con y sin campo magnético externo. Tomado de [3].	14
2-11. Alineación de los dipolos atómicos en una material ferromagnético en ausencia de campo. Tomado de [3].	14
2-12. Curva de histéresis que caracteriza a los materiales ferromagnéticos. Tomada de [2]	15
2-13. Curvas de histéresis que caracterizan a los materiales ferromagnéticos duros y blandos. Tomado de [3].	16
2-14. Alineación de espines en los planos adyacentes de (111) del FeO . Se observan iones adyacentes antiparalelos característicos de este tipo de materiales. Tomado de [4].	17
2-15. Momentos magnéticos del Fe_3O_4 . Tomado de [3].	17
3-1. Reactivos y precursores.	27
3-2. Primera etapa del proceso para la obtención de la La_2FeCoO_6	27

3-3. Segunda etapa del proceso para la obtención de la La_2FeCoO_6	28
3-4. Etapa final del proceso para la obtención de la La_2FeCoO_6	28
3-5. Patrones de difracción: a la izquierda para un monocristal y a la derecha para un policristal.	29
3-6. Producción de rayos X característicos. Tomado de [5]	30
3-7. Representación de Bragg de una difracción de rayos X. Tomado de [2]	31
3-8. Geometría de Bragg-Bretano y disposición de la muestra en el difractómetro [6, 2]	32
3-9. Ejemplo de espectro EDX que permite identificar los elementos que componen un material.	38
3-10. Partes del SEM. Tomado de [7].	39
3-11. Tipos de interacciones que se pueden producir entre el haz electrónico incidente y la muestra. Tomado de [8].	40
3-12. Microscopio electrónico de barrido VEGA3 TESCAN.	41
3-13. Esquema del funcionamiento de un AFM. Tomado de [9].	42
3-14. Modos de operación del AFM. a. Modo de contacto, b.Modos de no contacto y c. modo de contacto intermitente. Tomado de [9].	42
3-15. Microscopía de fuerza atómica (AFM).	43
3-16. Magnetómetro de muestra vibrante. Tomado de [2].	44
4-1. Difractograma obtenido para las ocho muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.	45
4-2. Tensión de la red en función del tamaño del cristalito para las muestras del material La_2FeCoO_6	47
4-3. Patrón de refinamiento XRD para la muestra de $1000^\circ C$	48
4-4. Estructura de la La_2FeCoO_6 . (a) Inclinación en desfase en los ejes a y c e inclinación en fase en el eje b. (b) Distancias y ángulos interatómicos.	50
4-5. Imagen SEM de electrones secundarios de una región de la perovskita La_2FeCoO_6 sinterizada a la temperatura de $1000^\circ C$. El recuadro corresponde al análisis de tamaño de grano obtenido mediante el software ImageJ.	51
4-6. (a) Imagen obtenida mediante AFM para la muestra sinterizada a $1000^\circ C$. (b) Análisis del tamaño de los granos mediante AFM.	52
4-7. Espectro EDX de la perovskita La_2FeCoO_6 sinterizada a $1000^\circ C$	52
4-8. Susceptibilidad magnética como función de la temperatura para la perovskita La_2FeCoO_6 sintetizada a $1000^\circ C$	54
4-9. Curvas de histéresis magnética isotérmica para la perovskita doble La_2FeCoO_6 sinterizada a la temperatura de $1000^\circ C$. El recuadro corresponde a la curva de histéresis obtenida a temperatura ambiente.	55
4-10. Curva característica I vs V para la perovskita doble La_2FeCoO_6	57

5-1. Proceso para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham en el marco de DFT. Tomado de [10].	60
5-2. Archivos de entrada en VASP	61
5-3. Archivos de salida en VASP.	68
6-1. Curva de energía en función del volumen para el material La_2FeCoO_6	73
6-2. Estructura de bandas para la perovskita La_2FeCoO_6	75
6-3. Curvas DOS dependientes de la energía para La_2FeCoO_6 obtenidas por GGA+U.	76
6-4. Mecanismo de superintercambio Goudenough-Kanamori-Anderson para el material La_2FeCoO_6	77
6-5. Curva de $C_v(T)$ para la perovskita La_2FeCoO_6 . En el recuadro se encuentra la curva $C_p(T)$	78
6-6. Efecto de la energía térmica y la presión sobre (a) la entropía y (b) la expansión térmica de la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6	79
6-7. (a) Temperatura de Debye $\theta_D(T, P)$ y (b) parámetro de Grüneisen $\gamma(T, P)$ para la perovskita La_2FeCoO_6	80

Lista de Tablas

4-1.	Tamaño medio del cristalito para diferentes temperaturas	46
4-2.	Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para la perovskita <i>La₂FeCoO₆</i>	48
4-3.	Ángulos y distancias interatómicas obtenidos mediante el refinamiento Rietveld	48
4-4.	Comparación entre los porcentajes en peso experimentales y estequiométricos para cada uno de los elementos químicos que componen el material <i>La₂FeCoO₆</i> .	53
4-5.	Dependencia de la temperatura de los parámetros magnéticos en el material <i>La₂FeCoO₆</i>	56
6-1.	Resultados experimentales y teóricos de los parámetros cristalográficos ópti- mos para la perovskita <i>La₂FeCoO₆</i>	73
6-2.	Gap de energía obtenido a partir de la estructura de bandas para la perovskita <i>La₂FeCoO₆</i>	75

1. Introducción.

En los últimos años ha venido en aumento el estudio de los materiales tipo perovskita [11] debido a que estos materiales ofrecen una amplia gama de aplicaciones gracias a propiedades interesantes como la multiferrocidad, superconductividad, piezoelectricidad entre otras. En la actualidad, las perovskitas han sido implementadas en dispositivos como celdas solares, transistores, led's (light-emitting diodes), entre otros [12]. Por estas razones, es importante obtener materiales pertenecientes a esta familia y caracterizarlos estructural, mecánica, magnética y eléctricamente con el fin de proponer sus posibles aplicaciones de acuerdo con los resultados de los estudios teóricos y experimentales desarrollados en torno a estos compuestos.

El nuevo material denominado ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6 se sintetizó mediante el método modificado de Pechini [13, 14]. A partir del material obtenido, se estudiaron sus características estructurales, morfológicas, magnéticas y electrónicas con el fin de explicar de forma clara sus propiedades y de acuerdo con ello, sus posibles aplicaciones. Teniendo en cuenta los estudios realizados previamente sobre los materiales $LaCoO_3$ y $LaFeO_3$, nos preguntamos si al tener una combinación de estos dos tipos de perovskitas simples se logrará mejorar las propiedades que poseen estos materiales. Teniendo en cuenta que la fórmula general de este tipo de perovskita es $A_2BB'O_6$, la elaboración del material La_2FeCoO_6 se consigue mediante la inclusión de Fe y Co en iguales proporciones dentro de la composición del material. Por lo tanto, se plantea la pregunta de investigación que motivó el desarrollo de este trabajo como: ¿Cuál es el efecto de la presencia del Co sobre la estructura cristalina y la respuesta magnética de la ferrita lantánida $LaFeO_3$?

Para dar respuesta a la pregunta de investigación se dividió este estudio en siete partes que corresponden a los capítulos que conforman este documento. En este, el primer capítulo, se hace una justificación de la investigación, la motivación, la presentación general del documento y se plantean los objetivos propuestos para este trabajo. En el segundo capítulo se hace una descripción de los conceptos teóricos que fundamentan esta investigación: la definición de perovskita, las perovskitas dobles y sus propiedades, la clasificación de los materiales teniendo en cuenta sus propiedades eléctricas y magnéticas y la teoría funcional de la densidad DFT ya que esta última permitió obtener la densidad de estados y la estructura de bandas de este material.

En el tercer capítulo se exponen las técnicas experimentales que se usaron para sintetizar y caracterizar la ferrocobaltita lantánida. Posteriormente, en el cuarto capítulo se muestran las características del compuesto obtenido a partir de las técnicas experimentales aplicadas.

El método modificado de Pechini que fue la técnica usada para la síntesis de esta perovskita, la difracción de rayos X y el refinamiento Rietveld que brindó información sobre la parte estructural, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de fuerza atómica para obtener información sobre la morfología y las curvas de susceptibilidad magnética que revelaron las propiedades magnéticas de este compuesto.

Para verificar las propiedades y características del material, se usó el código VASP (Vienna Ab initio) cuyo fundamento teórico es la DFT (Density functional theory). En el quinto capítulo se exponen las características de este programa. Luego, en el sexto capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización electrónica: densidad de estados y estructura de bandas. Además se presenta el estudio de las propiedades termofísicas de la perovskita La_2FeCoO_6 : calor específico a volumen y presión constante, coeficiente de expansión térmica, temperatura de Debye y parámetro de Grüneisen. Finalmente, en el capítulo siete se exponen las conclusiones y recomendaciones producto de esta investigación.

1.1. Objetivos.

1.1.1. Objetivo general.

Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas y electrónicas del material La_2FeCoO_6 .

1.1.2. Objetivos específicos.

- Analizar la estructura cristalina mediante el refinamiento de datos experimentales de difracción de rayos X en muestras de La_2FeCoO_6 producidas a través del método modificado de Pechini.
- Caracterizar la morfología superficial de muestras de La_2FeCoO_6 a través de imágenes de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.
- Establecer el carácter magnético del material La_2FeCoO_6 mediante curvas de susceptibilidad en función de la temperatura y de magnetización en función de la intensidad de campo magnético.
- Calcular la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos para el La_2FeCoO_6 y correlacionar los resultados con las propiedades observadas experimentalmente.

2. Aspectos teóricos

Los compuestos que cristalizan en estructuras tipo perovskita son de gran interés desde el punto de vista químico y físico. Estos materiales pueden ser aislantes o semimetales, pueden llegar a presentar superconductividad, presentar ordenamientos magnéticos que permiten clasificarlos en diferentes categorías como ferromagnéticos o antiferromagnéticos y pueden presentar varias características a la vez, lo que amplía sus aplicaciones [1]. Debido a que la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6 es un material que se encuentra dentro de este tipo de compuestos, en este capítulo se presenta la referencia teórica necesaria para abordar el estudio de este material.

2.1. Perovskitas.

Se denomina perovskita al grupo de cristales que pertenecen a la familia del Titanato de Calcio ($CaTiO_3$), cuya fórmula general es ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos y X representa a un anión que pertenece al grupo de los halógenos como el O , Cl , F entre otros. El catión A está ubicado en el centro del cubo, los cationes B están ubicados en los ocho vértices y los aniones X en los puntos medios de las aristas del cubo como se puede apreciar en la figura 2-1.

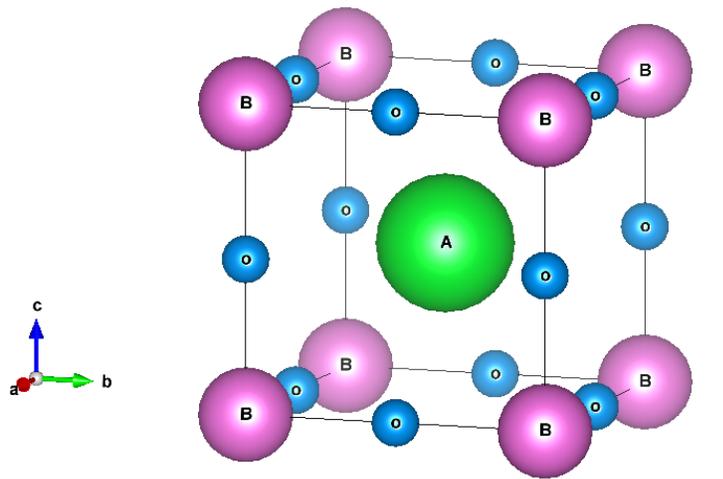


Figura 2-1.: Perovskita simple visualizada con el programa VESTA.

Es posible obtener gran variedad de perovskitas usando diferentes elementos en las posiciones

A , B y X . Como se explicó anteriormente, X puede ser algún elemento halógeno. En la posición A se pueden apreciar elementos como los metales alcalinos, alcalinotérreos o el grupo de las tierras raras. En cuanto a la posición B , es posible encontrar metales de transición como el Co , Mo , Fe , entre otros.

Las perovskitas se caracterizan por su neutralidad, es decir, la suma de las valencias de los cationes A y B deben ser igual a la carga de los oxígenos; por ejemplo, es posible encontrar las configuraciones $A^{+2}B^{+4}O_3^{-2}$, $A^{+3}B^{+3}O_3^{-2}$, $A^{+1}B^{+5}O_3^{-2}$, etc.

Por último, es importante señalar que no todas las perovskitas tienen una forma bien definida o ideal y esto se debe a que el catión A puede ser muy pequeño en comparación con el catión B , provocando así un desplazamiento de los cationes B y los aniones X con respecto a las posiciones de equilibrio. Para visualizar esta situación, es conveniente representar las perovskitas mediante un conjunto de ocho octaedros que rodean al catión A y en cuyo interior se encuentra un catión de tipo B , como se muestra en la figura 2-2. Los cationes B definen los vértices de los cubos que representan la estructura y por lo general, permanecen en el centro de la representación de octaedros, pero es probable que se muevan de esa posición generando de esta manera cristales polarizados, característica que genera diversas aplicaciones del material [1].

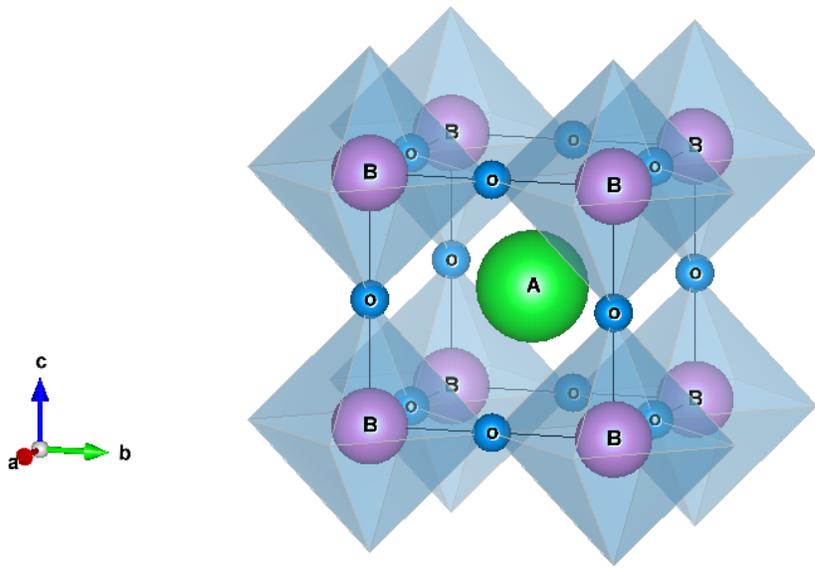


Figura 2-2.: Representación octaédrica de una perovskita simple visualizada con el programa VESTA.

2.1.1. Perovskitas dobles.

Las perovskitas dobles, cuya fórmula general es $A_2B'B''X_6$, tienen similitud estructural con respecto a las perovskitas sencillas. La diferencia radica en que el catión B de la perovskita sencilla es sustituido por dos cationes denominados B' y B'' en proporción 1:1. Esta

sustitución genera en estos materiales características físicas que los hacen interesantes como la conductividad eléctrica y el ordenamiento magnético, propiedades que revelan su potencial aplicación en dispositivos espintrónicos [15]. La mayor parte de las perovskitas dobles reportadas en la literatura son del tipo que se ha descrito, pero es posible encontrar otras configuraciones como $A'A''B_2X_6$, que también muestra propiedades físicas importantes. En general, en las perovskitas dobles el sitio A puede ser ocupado por elementos como Ca, Sr, Ba, La y otras tierras raras, el sitio B por elementos como Fe, Mo, Co, Nb y en general, los metales de transición y el sitio X lo pueden ocupar elementos como O, F, Cl, similar a la ocupación en las perovskitas sencillas. En la figura 2-3 se muestra un ejemplo de perovskita doble con su respectiva representación octaédrica.

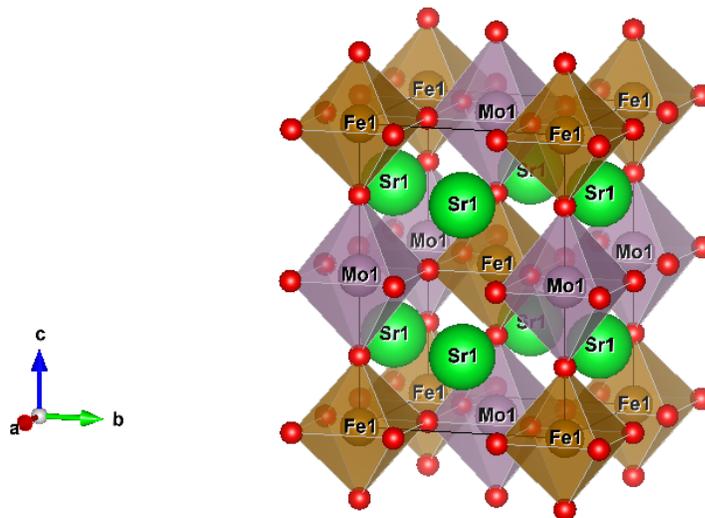


Figura 2-3.: Representación octaédrica de una perovskita doble visualizada con el programa VESTA.

2.1.2. Distorsiones de las perovskitas.

Como se sabe, la estructura cristalina de un sólido es fundamental porque ella afecta sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Es importante destacar que la definición del grupo espacial de una perovskita depende en gran medida de la ubicación de los elementos en la posición B generando diferentes posibilidades en cuanto a las propiedades se refiere. Lo más usual es encontrar perovskitas con ordenamiento rock-salt pero también es posible, aunque menos frecuente, encontrar ordenamientos por láminas y por columnas como se puede notar en la figura 2-4 [1]. La perovskita ideal ABO_3 se clasifica dentro del grupo espacial $Pm-3m$ con formación de octaedros en BO_3 y forma enlaces de 180° en los enlaces $B-O-B$. Pero si el catión A es muy pequeño comparado con el ideal, se presentan inclinaciones en los octaedros que representan la perovskita para tratar de algún modo de compensar el radio de A . Las inclinaciones que se pueden presentar se pueden describir mediante la notación de

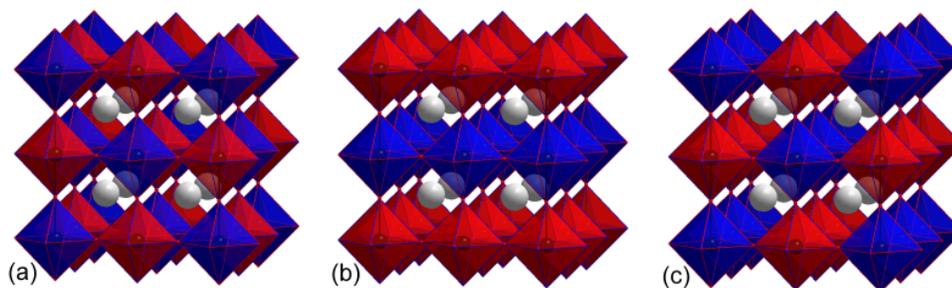


Figura 2-4.: Ordenamientos de las perovskitas dobles: (a) Rock-salt, (b) ordenamiento por láminas y (c) ordenamiento por columnas. Tomado de [1].

Glazer que presenta 23 posibles sistemas que definirán el grupo espacial de acuerdo a estas inclinaciones. Posteriormente, se logró reducir esta cantidad de sistemas a 15, facilitando así la clasificación. En la figura 2-5 podemos encontrar la notación de Glazer que define los posibles sistemas citados anteriormente.

Nº	Sistema Glazer	Grupos espaciales	Nº	Sistema Glazer	Grupos espaciales
3 - inclinaciones					
1	$a^+b^+c^+$	Immm(71)	8	$a^+b^-c^-$	P2 ₁ /m (11)
2	$a^+b^+b^+$	Immm(71)	9	$a^+a^-c^-$	P2 ₁ /m (11)
3	$a^+a^+a^+$	Im-3 (204)	10	$a^+b^-b^-$	Pnma (62)
4	$a^+b^-c^-$	Pmnm (59)	11	$a^+a^-a^-$	Pnma (62)
5	$a^+a^-c^-$	P4 ₂ /nmc (137)	12	$a^-b^-c^-$	F-1 (2)
6	$a^+b^+b^-$	Pmnm (59)	13	$a^-b^-b^-$	I ₂ /a (15)
7	$a^+a^+a^-$	P4 ₂ /nmc (137)	14	$a^-a^-a^-$	R-3c (167)
2 - inclinaciones					
15	$a^0b^+c^+$	Immm (70)	18	$a^0b^+b^-$	Cmcm (63)
16	$a^0b^+b^+$	I4/mmm (139)	19	$a^0b^-c^-$	I2/m (12)
17	$a^0b^+b^-$	Cmcm (63)	20	$a^0b^-b^-$	Imma (74)
1 - inclinación					
21	$a^0a^0c^+$	P4/mbm (127)	22	$a^0a^0c^-$	I4/mcm (140)
0 - inclinaciones					
23	$a^0a^0a^0$	Pm-3m (221)			

Figura 2-5.: Grupos espaciales de acuerdo con la notación de Glazer. Tomado de [2]

2.1.3. Factor de tolerancia.

Con base en consideraciones geométricas, en una perovskita simple e ideal, la longitud del enlace A-O es igual a $\sqrt{2}$ veces la longitud del enlace B-O. Sin embargo, en la realidad, es

usual que los radios del catión A y el catión B no cumplan con exactitud dicha relación [1]. Afortunadamente, es posible calcular el desajuste que se presenta mediante el factor de tolerancia de Goldschmidt que se define como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2-1)$$

donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos del catión A , B y O . Si se trata de una perovskita doble del tipo $A_2B'B''O_6$ como la ferrocobaltita lantánida, en la ecuación 2-1 el término r_B correspondería al promedio del radio de los cationes B y B' . Entonces el factor de tolerancia sería expresado como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}\frac{r'_B + r''_B}{2} + r_O} \quad (2-2)$$

El valor que tome este factor de tolerancia es fundamental para establecer las características estructurales de las perovskitas. Por ejemplo, si $t < 1$, tenemos que el catión A tiene un radio muy pequeño y por lo tanto, para compensar esta situación el octaedro de $B - O_6$ debe inclinarse. Por el contrario, si $t > 1$, presenta un catión A muy grande y el desajuste no puede compensarse con una inclinación octaédrica. En este caso se puede obtener una mezcla de fases o estructuras hexagonales en lugar de perovskitas. Finalmente, si el valor de $t = 1$ se tendría una perovskita cúbica ideal [1].

2.2. Propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales.

Las propiedades eléctricas y magnéticas de un material van a depender de varios factores, entre ellos se destacan su composición, estructura, tipos de enlace, empaquetamiento de los átomos que lo componen, etc. Con base en estas características, es posible predecir si un material es conductor, aislante, semiconductor, ferroeléctrico, entre otras características. A continuación se exponen algunas de estas propiedades que es posible observar en el estudio de nuevos materiales.

2.2.1. Propiedades eléctricas.

Las propiedades eléctricas de los materiales describen como se comportan éstos ante la aplicación de un campo eléctrico. Conocer estas propiedades tiene una gran importancia, ya que permite definir las posibles aplicaciones de los materiales estudiados. A continuación se explican estas características.

Dieléctricos.

Desde el punto de vista electrónico, un dieléctrico es un material aislante (no metálico) que puede exhibir dipolos eléctricos, es decir que se produce una separación de sus cargas positivas y negativas. Las interacciones de estos dipolos con los campos eléctricos permiten que estos materiales sean considerados en la fabricación de condensadores [3, 4].

Un condensador de placas paralelas consiste en dos placas metálicas separadas por una distancia d . Al aplicar una diferencia de potencial ΔV , las placas quedan cargadas eléctricamente de acuerdo a la terminal de la batería como podemos apreciar en la figura 2-6.

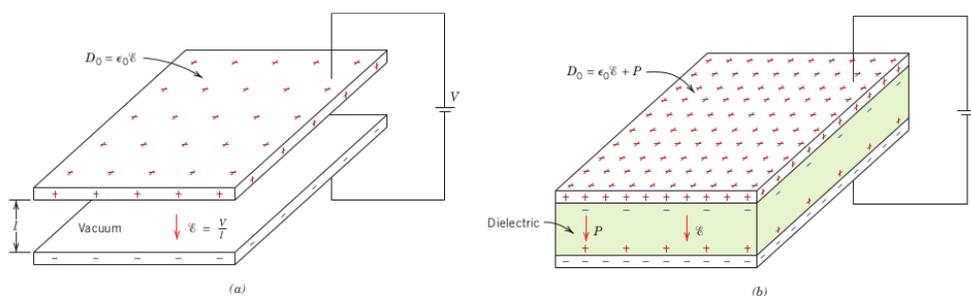


Figura 2-6.: Capacitor de placas paralelas, (a) cuando hay vacío entre las placas y (b) cuando hay un material dieléctrico entre las placas. Tomado de [3].

La capacitancia del condensador se define como:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (2-3)$$

en donde Q corresponde a la carga almacenada y ΔV es la diferencia de potencial aplicada en las placas del condensador. Por otra parte, si hay vacío en medio de las placas, la capacitancia en este caso se define como:

$$C = \epsilon_o \frac{A}{l} \quad (2-4)$$

siendo ϵ_o la permitividad del vacío cuyo valor es $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$, A el área de las placas y l la distancia que las separa. ¿Y qué pasa cuando en medio de las placas hay un material dieléctrico? En este caso, se observan cambios como el incremento de la capacitancia, se incrementa el voltaje máximo de operación y se pueden acercar más las placas reduciendo l y aumentando así la capacidad C . La capacitancia en este caso se determina como:

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (2-5)$$

en donde ϵ representa la permitividad del material dieléctrico usado en el condensador.

La constante dieléctrica de un material se define como el cociente de la permitividad del material y la permitividad del vacío. Dicho valor tiene bastante importancia a la hora de elegir materiales para la fabricación de condensadores.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_o} \quad (2-6)$$

La densidad de flujo en un placa del capacitor D_o se define como la magnitud de carga por unidad de área y con base en la ecuación 2-7 podemos notar que es proporcional al campo E :

$$D_o = \epsilon_o E \quad (2-7)$$

Si entre las placas hay un material dieléctrico, se produce un desplazamiento de carga por medio de la orientación de dipolos permanentes. Entonces, en la ecuación 2-8 podemos observar que la magnitud del dipolo eléctrico es proporcional a la carga y a la distancia de separación:

$$p_e = qa \quad (2-8)$$

Por último, es importante destacar que la polarización es la interacción entre dipolos permanentes o inducidos con un campo eléctrico aplicado. Este hecho permite la acumulación de carga positiva en la parte de la placa con carga negativa y la acumulación de carga negativa en la placa con carga positiva. Si la polarización se define como el momento dipolar inducido por unidad de volumen, el campo quedaría definido como:

$$E = \frac{D - P}{\epsilon_o} \quad (2-9)$$

Ferroelectricidad.

El grupo de materiales denominados ferroeléctricos se caracterizan por poseer polarización espontánea, es decir, que se puede presentar dicha polarización en ausencia de un campo eléctrico. El más común de estos materiales es la perovskita $BaTiO_3$. Su polarización espontánea es consecuencia de la posición que adoptan los iones de Ba^{+2} , Ti^{+4} y O^{-2} . En la figura 2-7 es posible observar que los iones de bario se localizan en las esquinas, los iones de titanio un poco más arriba del centro de la celda y los iones de oxígeno se ubican ligeramente más abajo de los centros de las seis caras de la celda. El momento dipolar es producto de los desplazamientos de los iones de titanio y oxígeno con respecto a sus posiciones simétricas. Es importante aclarar que cuando este material alcanza la temperatura de Curie, los iones se ubican en sus posiciones simétricas debido a que la celda se vuelve cúbica y el fenómeno de ferroelectricidad deja de existir en él. Dicha situación para este material ocurre a los 120 °C [3, 4].

Otros materiales que cuentan con esta propiedad son el KH_2PO_4 , el $KNbO_3$ entre otros.

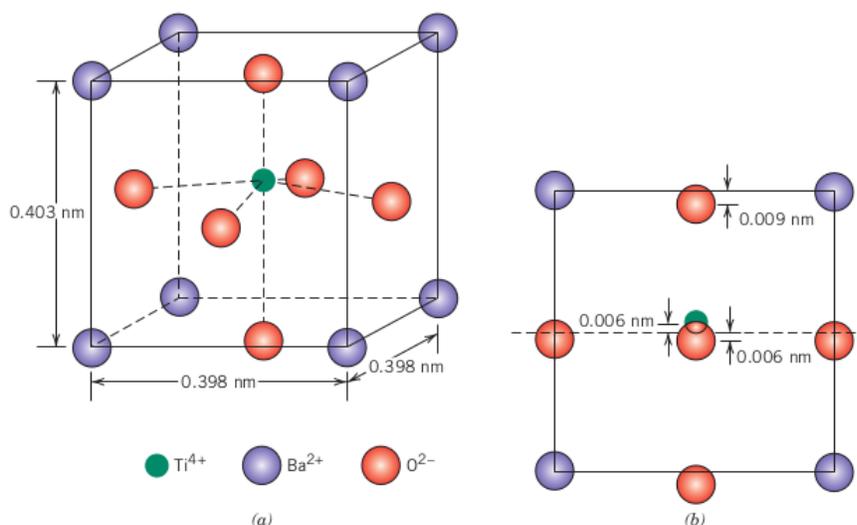


Figura 2-7.: Celda unitaria del $BaTiO_3$. (a) Proyección tridimensional y (b) mostrando una de las caras en donde se puede ver el ligero desplazamiento de los iones de Ti y O con respecto a las posiciones simétricas esperadas. Tomado de [3].

Piezoeléctricidad.

Un material que cumple con esta característica adquiere una polarización inducida producto de la aplicación de una fuerza externa (tensión o compresión). El tipo de fuerza que se aplique sobre ellos definirá el signo del campo eléctrico generado. Con este grupo de materiales es posible construir dispositivos como los transductores, micrófonos, parlantes, imágenes ultrasónicas entre otras aplicaciones. Finalmente, dentro de este grupo de materiales se destaca el cuarzo, el $PbZrO_3$ y el $NH_4H_2PO_4$ [3, 4]. En la figura 2-8 se aprecia lo que ocurre cuando el material piezoeléctrico se somete en este caso a una compresión generando de esta manera un voltaje como se registra en la imagen.

2.2.2. Propiedades magnéticas.

El magnetismo es un fenómeno que ha llamado la atención del ser humano desde hace muchos años y hoy en día vemos sus aplicaciones en diferentes dispositivos como por ejemplo las memorias magnéticas, los generadores, los motores por nombrar algunos. En esta sección se explican las características de los materiales a nivel magnético dada su importancia en el estudio de nuevos materiales.

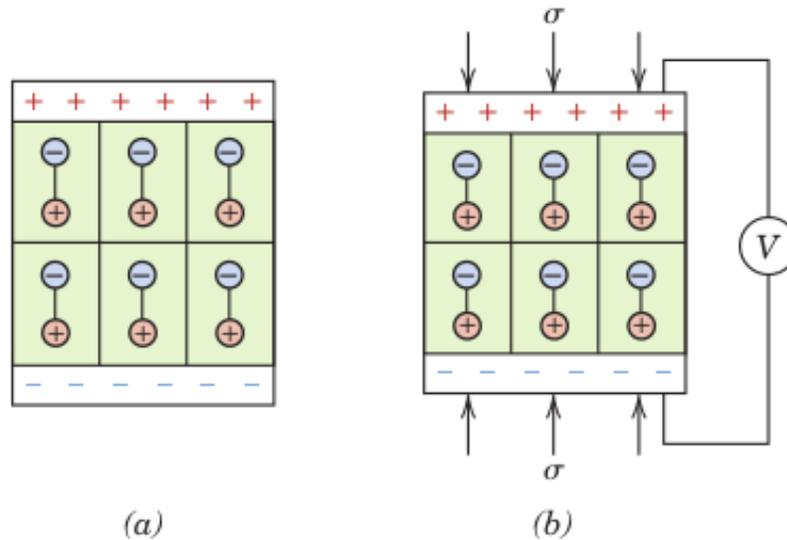


Figura 2-8.: Material piezoeléctrico, (a) material sin la aplicación de una fuerza externa, (b) material sometido a una fuerza externa que en este caso es de compresión. Tomado de [3]

Diamagnetismo.

El diamagnetismo es una forma de magnetismo muy débil que solo se observa cuando se aplica un campo magnético externo. Gracias a dicho campo y a que los electrones del material en observación se encuentran apareados, el momento magnético de los espines es prácticamente cero y en dirección opuesta al campo aplicado. En este tipo de materiales se encuentra que la permeabilidad relativa μ_r es menor que la unidad y la susceptibilidad magnética es negativa mostrando que la magnitud del campo B en este tipo de materiales es menor que en el vacío [3]. En la figura 2-9 se observa gráficamente las características del diamagnetismo. En ausencia de un campo magnético, no se observan dipolos por los argumentos que se describieron anteriormente, pero en el momento de aplicar un campo, se observa que se producen los dipolos pero la orientación de los mismos es contraria a la dirección del campo.

Paramagnetismo.

Algunos materiales poseen un momento dipolar permanente debido a que no se cancelan todos sus momentos magnéticos orbitales, pero dichos momentos magnéticos tienen una orientación aleatoria en ausencia de un campo magnético. Cuando se experimenta la presencia de un campo magnético, los momentos magnéticos se reorientan y toman la misma dirección del campo aplicado manifestando una permeabilidad relativa μ_r mayor que la uni-

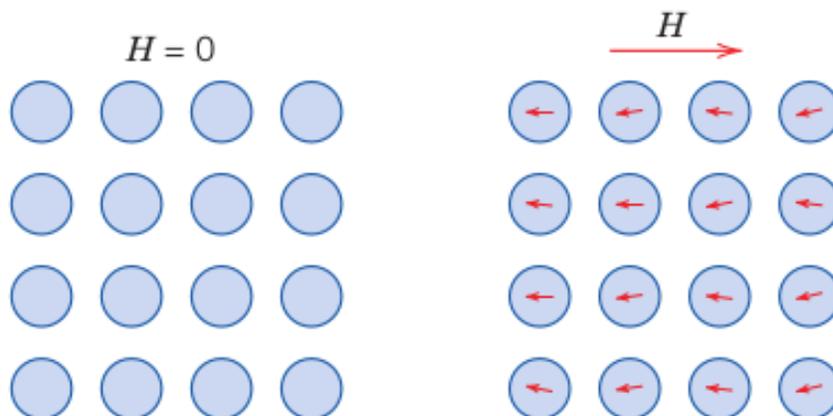


Figura 2-9.: Característica de un material diamagnético en presencia de un campo. Tomado de [3].

dad y una susceptibilidad magnética pequeña pero positiva debido a que se refuerza el campo magnético externo [3]. En la figura **2-10** se puede apreciar el comportamiento de un material paramagnético sin la aplicación de un campo externo y luego como cambia la dirección de los momentos magnéticos cuando se experimenta la presencia de un campo magnético externo.

Ferromagnetismo.

Materiales como el *Fe*, *Co*, *Ni* y algunos de los elementos que pertenecen a las tierras raras presentan momento magnético permanente en ausencia de un campo externo. La magnetización presente en estos materiales es grande en comparación con los materiales explicados anteriormente. La susceptibilidad magnética es del orden de 10^6 (SI) y la relación entre la densidad de flujo magnético y la magnetización en estos materiales cumple la relación:

$$B = \mu_0 M \quad (2-10)$$

En los materiales ferromagnéticos, los momentos magnéticos presentes se deben a espines no cancelados como consecuencia de la estructura electrónica. Además, en estos materiales las interacciones de acoplamiento hacen que los momentos magnéticos de espín neto de los átomos adyacentes se puedan alinear incluso sin la presencia de un campo como se observa en la figura **2-11** [4].

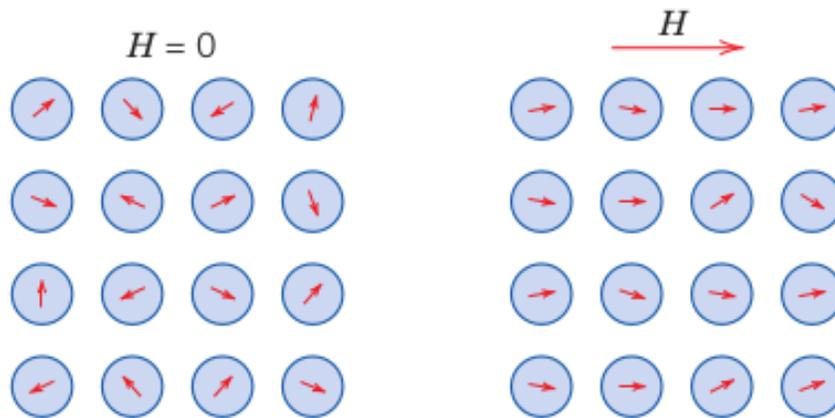


Figura 2-10.: Comportamiento de un material paramagnético con y sin campo magnético externo. Tomado de [3].

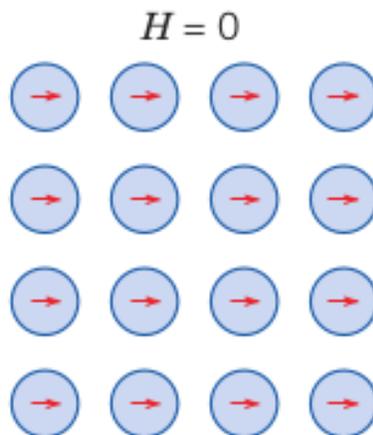


Figura 2-11.: Alineación de los dipolos atómicos en un material ferromagnético en ausencia de campo. Tomado de [3].

Por otra parte, cuando se aplica un campo externo creciente en estos materiales, se observan dominios ferromagnéticos en donde se presenta magnetización completa y a la vez pueden haber regiones en donde la magnetización no se produzca.

Con la aplicación de un campo magnético externo es posible reorientar los dominios logrando que este adquiera las características de un imán. Dicho proceso es irreversible mostrando que la susceptibilidad puede variar en función del campo aplicado. Estos comportamientos se pueden representar mediante una curva de histéresis de M en función de H como la que se observa en la figura 2-12.

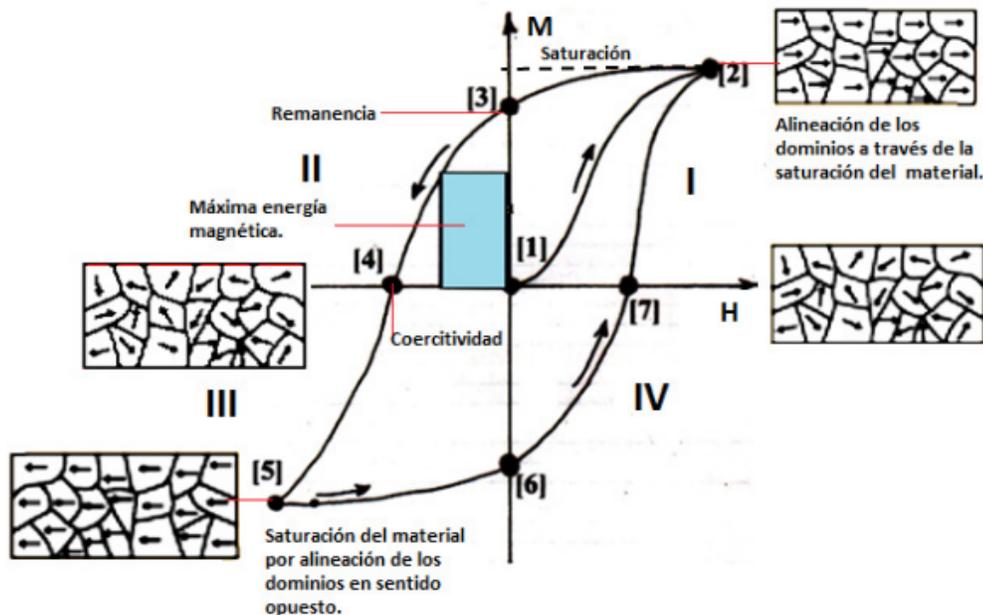


Figura 2-12.: Curva de histéresis que caracteriza a los materiales ferromagnéticos. Tomada de [2]

En esta curva se observan los diferentes estados por los que atraviesa el material en su proceso de magnetización. En el punto 1 se aplica sobre el material un campo $M = 0$. Cuando se va aumentando el valor del campo, aumenta la magnetización del material en el mismo sentido del campo, generando la curva que va del punto 1 al 2 denominada curva de primera magnetización de saturación en donde todos los momentos magnéticos se encuentran en la máxima alineación posible. Luego, cuando se va disminuyendo el campo desde el punto 2 al 3, en este último punto el campo ha desaparecido pero queda una magnetización denominada remanente que muestra cuánta magnetización puede guardar el material. Posteriormente, del punto 3 al 4 se obtiene una curva de desmagnetización. En el punto 4, se obtiene un campo coercitivo que muestra la resistencia del material a la desmagnetización y al mismo tiempo, la intensidad del campo que se le debe aplicar al material para lograr la magnetización. En el punto 4 al 5, el material se satura de nuevo en sentido opuesto y de 5 a 6 se quita de nuevo el campo obteniendo una vez más un valor remanente que es opuesto al obtenido en el punto 3. Finalmente, si se aplica de nuevo un campo, M aumenta hasta llegar al punto 2 en donde se observa de nuevo una saturación del material cerrando de esta manera el ciclo. Con base en el tamaño y la forma de las curvas de histéresis es posible clasificar los materiales ferromagnéticos como blandos o duros. En el primer caso, los ferromagnéticos blandos son usados para la fabricación de dispositivos que deben estar sometidos a campos magnéticos alternos y en los que las pérdidas de energía deban ser bajas. Se pueden identificar porque su curva de histéresis es estrecha como se puede apreciar en la figura 2-13. Estos materiales magnéticos blandos pueden alcanzar una magnetización de saturación con un campo aplicado

pequeño, indicando que dicho material se magnetiza y desmagnetiza fácilmente. Por otro lado, los materiales magnéticos duros son útiles para la fabricación de imanes permanentes debido a que estos deben tener una alta resistencia a la desmagnetización. Se identifican porque en la curva de histéresis se observa una remanencia, coercitividad y densidad de flujo de saturación alta manifestándose en una curva ancha en comparación con los materiales magnéticos blandos como se puede ver en la figura **2-13**.

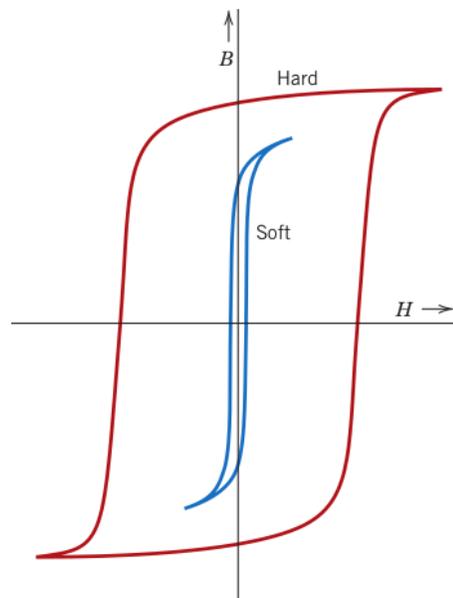


Figura 2-13.: Curvas de histéresis que caracterizan a los materiales ferromagnéticos duros y blandos. Tomado de [3].

Antiferromagnetismo.

Este tipo de materiales se caracterizan por tener un momento magnético nulo debido a que los momentos magnéticos de los átomos o iones adyacentes están alineados en sentidos opuestos, lo que genera la cancelación de los momentos magnéticos. Algunos ejemplos son el MnO , FeO , NiO y CoO . Por ejemplo, en el caso del FeO , los iones de O^{2-} no poseen un momento magnético neto mientras que los iones de Fe^{2+} sí. Los iones se organizan en la estructura de tal manera que los momentos de los iones adyacentes son antiparalelos como se observa en la figura **2-14** [4].

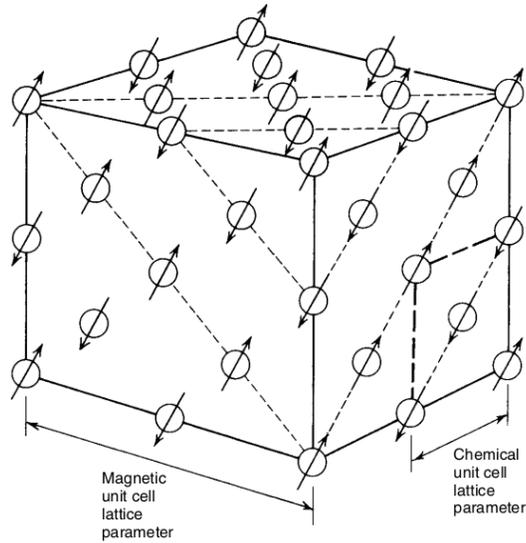


Figura 2-14.: Alineación de espines en los planos adyacentes de (111) del FeO . Se observan iones adyacentes antiparalelos característicos de este tipo de materiales. Tomado de [4].

Ferrimagnetismo.

Los materiales ferrimagnéticos son aquellos que manifiestan una magnetización permanente debido a que no todos los momentos magnéticos se encuentran alineados en la misma dirección y sentido, dando como consecuencia que no todos los momentos se anulan, generando de esta manera un momento magnético neto del material. Dentro de esta categoría se destacan materiales como las ferritas, que es una estructura cristalina del Fe y que se emplea en la fabricación de imanes permanentes y de transformadores. En la figura 2-15 se aprecia los momentos magnéticos para la configuración de los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} en el Fe_3O_4 .

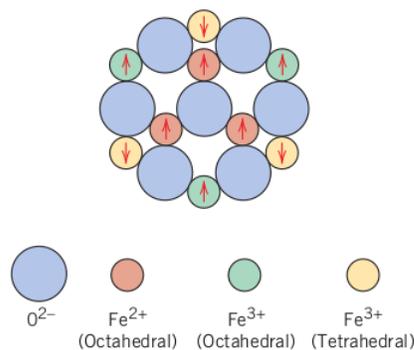


Figura 2-15.: Momentos magnéticos del Fe_3O_4 . Tomado de [3].

2.3. Relevancia de cálculos de estructura electrónica.

Los cálculos de la estructura electrónica son útiles para caracterizar y corroborar los resultados experimentales obtenidos en el estudio de nuevos materiales [16, 17, 18]. Para caracterizar un material como la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6 desde el punto de vista teórico es necesario considerar este como un sistema de muchos cuerpos debido a la cantidad de núcleos y electrones que conforman esta perovskita. Además, en la escala de tamaños en la que se debe hacer el estudio, ocurren diferentes fenómenos cuánticos que se deben considerar, pero debido al número de electrones y núcleos que conforman el sistema, se hace imposible realizar los cálculos de forma convencional y se requiere implementar otras técnicas de cálculo y aproximaciones que permitan simplificar el número de ecuaciones que representan estos sistemas de muchos cuerpos. Es por esta razón que surge la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), un planteamiento que permite considerar la densidad electrónica en lugar de la función de onda como se hace normalmente. La razón para hacer dicho cambio radica en la simplificación del cálculo y por supuesto en el costo computacional debido a que la función de onda depende de $4N$ variables (donde N es el número de partículas que conforman el sistema de estudio), mientras que la densidad electrónica depende únicamente de cuatro variables, tres espaciales y una de espín [19, 20].

La DFT se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn [19, 20]. Este planteamiento simplifica enormemente la complejidad de los cálculos necesarios para describir un sistema cuántico con muchas partículas, razón suficiente para conceder el premio nobel de química a Kohn en el año 1998 por sus aportes al desarrollo de esta teoría. Sin embargo, para realizar los cálculos usando DFT es necesario determinar el funcional de intercambio y correlación E_{xc} . Para lograr este propósito se pueden usar dos métodos: la aproximación de densidad local (LDA) o la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [10].

Debido a que en esta investigación se propone corroborar los datos experimentales con los fundamentos teóricos, la DFT se convierte en la herramienta fundamental para lograr este objetivo, razón por la cual se hace a continuación una breve exposición de la misma. Las definiciones y planteamientos aquí presentados fueron consultados en las referencias [21, 10].

2.3.1. Fundamentos de la DFT.

Hamiltoniano molecular.

Una perovskita como la que se caracteriza en esta investigación está conformada por núcleos y electrones ubicados en una red periódica. Como se comentó con anterioridad, debido a la cantidad de núcleos y electrones, estos sistemas se analizan como un problema de muchos cuerpos y con base a los planteamientos de Schrödinger, el hamiltoniano en este caso se

definiría de la forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \left[\sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \right] - \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \left[2 \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \quad (2-11)$$

en donde Z es el número atómico, M_i es la masa del núcleo en la posición \vec{R}_i y m_e es la masa del electrón en la posición \vec{r}_i . El primer y segundo término de la ecuación 2-11 hacen referencia a la energía cinética del núcleo y los electrones y los siguientes términos representan respectivamente la interacción núcleo-electrón, electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Para definir el estado fundamental descrito por el hamiltoniano 2-11 es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo definida como:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (2-12)$$

donde Ψ representa a la función de onda. Como se puede notar, esta ecuación tiene muchas variables lo que hace bastante difícil los cálculos como se comentó antes, razón por la cual es necesario hacer algunas aproximaciones que simplifiquen la solución.

Aproximación de Born-Oppenheimer.

La aproximación de Born-Oppenheimer es una de las aproximaciones que se usa para simplificar el hamiltoniano expresado en la ecuación 2-11. Para lograrlo, se asume que los núcleos están fijos debido a su gran masa comparada con la de los electrones, lo que permite separar el hamiltoniano original en dos partes: un hamiltoniano nuclear y un hamiltoniano electrónico en donde la energía cinética del núcleo es cero debido a que se asume que esta fijo.

$$H^{nucl} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \epsilon^{elec} \quad (2-13)$$

$$H^{elec} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \left[2 \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (2-14)$$

donde el término ϵ^{elec} representa a la energía resultante de la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica. Con la separación del hamiltoniano se resuelven las ecuaciones de Schrödinger nuclear y electrónica por separado.

2.3.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn.

1. Cuando dos sistemas de electrones que están sometidos a potenciales $V_1(\vec{r})$ y $V_2(\vec{r})$ tienen la misma densidad electrónica $n(\vec{r})$ en el estado base, entonces, los dos potenciales difieren

en una constante.

Corolario: La densidad del estado base determina unívocamente el potencial y por tanto, determina todas las propiedades del sistema, incluyendo la función de onda de muchas partículas. Particularmente, el funcional de Hohenberg y Kohn definido como $F[n] = T[n] + U[n]$ es un funcional universal de la densidad, sin depender explícitamente del potencial externo [19, 22].

Para demostrar este teorema suponemos que tenemos dos potenciales externos diferentes $V_1(\vec{r})$ y $V_2(\vec{r})$, que se diferencian solo en una constante y que conducen a la misma densidad del estado fundamental $n(\vec{r})$. Los dos potenciales externos conducen a los hamiltonianos \widehat{H}_1 y \widehat{H}_2 cada uno con una función de onda del estado fundamental diferente Ψ_1 y Ψ_2 pero con la misma densidad del estado fundamental que llamaremos $n_0(\vec{r})$. Como Ψ_2 no representa el estado fundamental de \widehat{H}_1 , esto conduce a:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \widehat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \widehat{H}_1 | \Psi_2 \rangle \quad (2-15)$$

La desigualdad se mantiene si el estado fundamental es no degenerado, el cual supondremos siguiendo los argumentos de Hohenberg y Kohn. El último término de 2-15, puede ser escrito como:

$$\langle \Psi_2 | \widehat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \widehat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \widehat{H}_1 - \widehat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \quad (2-16)$$

$$= E_2 + \int n_0(\vec{r}) [V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2-17)$$

Esto conduce a:

$$E_1 < E_2 + \int n_0(\vec{r}) [V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2-18)$$

Si hallamos E_2 siguiendo el mismo camino, llegamos a la misma ecuación con los subíndices intercambiados:

$$E_2 < E_1 + \int n_0(\vec{r}) [V_2(\vec{r}) - V_1(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2-19)$$

Al sumar 2-18 y 2-19 se obtiene la contradicción:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (2-20)$$

De 2-20 se puede concluir que cualquier potencial $V_1(\vec{r}) \neq V_2(\vec{r})$ conduce a una densidad de carga $n_1(\vec{r}) \neq n_2(\vec{r})$, por lo tanto, la densidad de carga determina unívocamente el potencial externo del sistema.

2. Para cualquier número de electrones N (entero positivo) y potencial $V(\vec{r})$, existe un funcional de la densidad $F[n]$ tal que el funcional de la energía $E_{(V,N)}[n] = F[n] + \int V(\vec{r})n(\vec{r})d^3r$ es mínima en la densidad del estado base de N electrones en el potencial $V(\vec{r})$. Entonces, el

mínimo valor de $E_{(V,N)}[n]$ es la energía del estado base de tal sistema [19]

Todas las propiedades del sistema quedan determinadas unívocamente por $n(\vec{r})$; cada propiedad puede ser vista como un funcional de $n(\vec{r})$, incluyendo el funcional de la energía total:

$$E_{HK} = T[n] + E_{int} + \int n(\vec{r})V(\vec{r})d^3r + E_{II}$$

$$\equiv F_{HK}[n] + \int n(\vec{r})V(\vec{r})d^3r + E_{II} \quad (2-21)$$

donde E_{II} es la energía de interacción entre núcleos, mientras que el funcional F_{HK} incluye todas las energías internas, cinética y potencial del sistema de electrones interactuantes.

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] \quad (2-22)$$

El funcional $F_{HK}[n]$ es universal, lo que indica que no depende del potencial externo al que se encuentre sometido el sistema.

Ahora se considera un sistema cuya densidad del estado fundamental es $n_1(\vec{r})$ correspondiente al potencial externo $V_1(\vec{r})$. El funcional de Hohenberg-Kohn es igual al valor esperado del hamiltoniano en el estado base, que tiene una función de onda que se llamará Ψ_1

$$E_1 = E_{HK}[n_1] = \langle \Psi_1 | \widehat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (2-23)$$

Si se considera una densidad diferente $n_2(\vec{r})$, conduce a una función de onda diferente llamada Ψ_2 . Esto nos permite obtener una energía E_2 que será mayor que la energía E_1

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \widehat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \widehat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = E_2 \quad (2-24)$$

De esta manera, la energía expresada en 2-21 en términos del funcional de Hohenberg-Kohn, evaluado para la densidad del estado fundamental $n_0(\vec{r})$ es en efecto menor que el valor de esta expresión para cualquier otra densidad $n(\vec{r})$.

Ecuaciones de Kohn-Sham

Pese a que las ecuaciones de Hohenberg-Kohn permiten encontrar la densidad y la energía del estado fundamental, este planteamiento no determina explícitamente a $F[n]$; para posibilitar su cálculo, Kohn y Sham propusieron introducir un sistema de partículas auxiliares no interactuantes denominadas partículas de Kohn-Sham.

Para el planteamiento del sistema de partículas auxiliares, Kohn y Sham se basaron en los siguientes supuestos:

1. La densidad del estado base puede ser representada por la densidad del estado base de un sistema de partículas no interactuantes.
2. El hamiltoniano auxiliar cuenta con el operador cinético usual y un potencial efectivo local $V_{eff}(\vec{r})$.

Para empezar, se descompone el funcional de energía interna

$$F[n] = T_s[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2-25)$$

Donde $T_s[n(\vec{r})]$ representa el funcional de energía cinética de las partículas no interactuantes, $J[n(\vec{r})]$ es la energía clásica de interacción electrostática dada por:

$$J[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2-26)$$

y $E_{XC}[n(\vec{r})]$ es la energía de intercambio y correlación. Este término reúne las partes no clásicas de la energía cinética y de la energía potencial eléctrica de las partículas del sistema. El funcional de energía total queda:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + V[v, n] \quad (2-27)$$

y para hallar la densidad del estado fundamental, se minimiza el funcional anterior obteniendo:

$$E_0 = \min_n (T_s[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + V[v, n]) \quad (2-28)$$

La densidad electrónica que minimiza el funcional anterior debe cumplir:

$$\frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n} + \frac{\delta J[n(\vec{r})]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n} + \frac{\delta V[v, n]}{\delta n} = 0 \quad (2-29)$$

La energía del estado base del sistema de Kohn-Sham viene dada por:

$$E_{KS} = \min_n (T_s[n(\vec{r})] + V[v_{eff}, n]) \quad (2-30)$$

donde v_{eff} es el potencial efectivo en el que se mueven las partículas no interactuantes.

La densidad electrónica del estado base $n(\vec{r})$ del sistema de Kohn-Sham debe cumplir con la relación:

$$\frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n} + \frac{\delta V[v_{eff}, n]}{\delta n} = 0 \quad (2-31)$$

Como los sistemas de partículas interactuantes y no interactuantes van a tener la misma densidad electrónica en el estado base, se puede hallar el potencial efectivo comparando las ecuaciones 2-29 y 2-31, cuyo resultado es:

$$\frac{\delta V[v_{eff}, n]}{\delta n} = \frac{\delta J[n(\vec{r})]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n} + \frac{\delta V[v, n]}{\delta n} \quad (2-32)$$

Al evaluar las derivadas de los funcionales, se obtiene el potencial efectivo:

$$v_{eff}(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) \quad (2-33)$$

En donde el potencial de intercambio y correlación se define como:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n} \quad (2-34)$$

Despejando $v(\vec{r})$ de 2-33 y sustituyendo en 2-28, se encuentra la relación entre las energías del estado base del sistema de partículas interactuantes y no interactuantes:

$$E_0 = E_s - J[n] - V[v_{xc}, n] + E_{xc}[n] \quad (2-35)$$

$$= E_s - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{xc}n(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2-36)$$

Para hallar la energía del estado base del sistema de partículas no interactuantes se debe solucionar la ecuación de valores propios autoconsistente para una sola partícula:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}\right]\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i(\vec{r}) \quad (2-37)$$

Las soluciones de $\varphi_i(\vec{r})$ se conocen como los orbitales de Kohn-Sham, a partir de ellos se determina la densidad electrónica:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2-38)$$

La energía del estado base del sistema de partículas no interactuantes viene dada por:

$$E_s = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))]d\vec{r} \quad (2-39)$$

Es importante destacar que DFT es la mejor opción para estudiar sistemas con periodicidad espacial como los que se van a caracterizar en este trabajo, ya que usa ondas planas junto con pseudo-potenciales característicos para unos pocos cientos de átomos [23].

2.3.3. Métodos para aproximar E_{xc} : LDA y GGA.

En la DFT, hay un término que debe ser hallado para obtener resultados exitosos y es el funcional de intercambio y correlación $E_{XC}(\vec{r})$. Hohenberg y Kohn propusieron dos métodos para definir este funcional: La aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación de expansión de gradiente (GEA) [19]. La aproximación de densidad local es la más simple porque asume que la energía de intercambio y correlación por partícula para un punto en el espacio \vec{r} con densidad $n(\vec{r})$ puede ser considerada igual a la energía de intercambio y correlación por partícula en un gas de electrones homogéneo con densidad $n(\vec{r})$. Teniendo en cuenta lo anterior, la energía de intercambio y correlación se puede expresar como:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{XC}([n], \vec{r})d\vec{r} \quad (2-40)$$

donde $\epsilon_{XC}([n], \vec{r})$ es la energía por electrón en el punto \vec{r} . En la anterior ecuación únicamente aparece la densidad porque las interacciones de Coulomb son independientes del espín, si el sistema tiene en cuenta la polarización de espín, $\epsilon_{XC}([n], \vec{r})$ incorpora la información de la densidad de espín como [24]:

$$E_{XC}^{LSDA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int n(\vec{r})\epsilon_{XC}(n \uparrow, n \downarrow)d\vec{r} \quad (2-41)$$

La aproximación de expansión de gradientes (GEA) fue propuesta por Hohenberg y Kohn y consiste en expresar la densidad electrónica en un punto \vec{r} y sus gradientes en orden creciente:

$$E_{XC}^{GEA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int n(\vec{r})\epsilon_{XC}(n \uparrow, n \downarrow)d\vec{r} + \int |\nabla n(\vec{r})|g(n(\vec{r}))d\vec{r} + \dots \quad (2-42)$$

comparado con LDA, GEA no conduce a una notoria mejoría, básicamente, el problema radica en que los gradientes de los materiales reales son tan grandes que la expansión no converge [24]. Para solucionar este problema, se propuso la aproximación de gradiente generalizado (GGA).

El término gradiente generalizado, denota una variedad de caminos para funciones que modifican el comportamiento de los largos gradientes de tal manera que se conserven las propiedades que se desean. El funcional se expresa de forma general como:

$$E_{XC}^{GGA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int f(n \uparrow, n \downarrow, \nabla n \uparrow, \nabla n \downarrow) d\vec{r} \quad (2-43)$$

En la expresión anterior, se debe determinar la función f , para ello se cuenta con diferentes funcionales de corrección entre los que se destacan Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew26 (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew y Wang (PW91) y Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [24].

Pese a que la aproximación local ha sido usada con muy buenos resultados, la aproximación de gradiente generalizado proporciona una mejor descripción del enlace químico [25]. Por lo general, en LDA la longitud de los enlaces es subestimada, mientras que en GGA son sobreestimadas.

3. Técnicas experimentales.

Para elaborar y caracterizar un material, existen diferentes técnicas que permiten obtener la muestra, estudiar su estructura cristalina, morfología y comportamiento magnético. En este capítulo se exponen brevemente las técnicas empleadas para la caracterización experimental de la La_2FeCoO_6 : método modificado de Pechini para su elaboración, difracción de rayos X para definir su estructura cristalina, EDX para verificar los elementos químicos que componen la muestra y su concentración, SEM y AFM para estudiar su morfología y VSM para determinar sus características magnéticas.

3.1. Método modificado de Pechini.

El método modificado de Pechini ha sido popularizado por diferentes investigadores como H. Anderson [26] quién lo usó para producir polvos de perovskita que fueron usados en la fabricación de magnetohidrodinámicos en los años 70 y junto con otros investigadores produjo mediante este método aproximadamente 100 compuestos de óxidos mixtos diferentes entre los que se destaca la manganita de lantano y el titanato de bario. Con este método se ha logrado obtener excelentes resultados en cuanto a las características de los materiales deseados y ofrece una excelente alternativa a los métodos tradicionales como el método de reacción de estado sólido y los métodos sol-gel [27, 26]. Además, el método modificado de Pechini se caracteriza por ser una técnica accesible, económica y que permite obtener una alta pureza del material deseado [14, 28, 29]. El objetivo es redistribuir los cationes atómicos en todo el compuesto y el éxito del método depende el manejo adecuado de los parámetros de síntesis.

Lo primero que se debe hacer es formar un quelato con los cationes metálicos (en nuestro caso Fe y Co) en una solución acuosa conformada por un ácido carboxílico que por lo general es ácido cítrico y un alcohol polihidrolizado como el etilenglicol. Dicha mezcla se debe hacer bajo calentamiento y agitación constante. El resultado de esta primera etapa es un líquido que se debe poliesterificar sometiéndolo a una temperatura que puede estar entre los $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Luego de este proceso, se obtiene una resina que contiene los iones deseados en la muestra. Finalmente, esta resina se calcina a temperaturas que van de los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de ser necesario se pueden incluir otras calcinaciones, la maceración y otros tratamientos térmicos con el fin de eliminar elementos no deseados en la muestra. A continuación, se explica con más detalle las diferentes etapas del proceso que permitieron obtener la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6 .

3.1.1. Preparación de la muestra.

Para la preparación del material de estudio, se eligieron los reactivos y precursores que en este caso fueron óxido de lantano (La_2O_3) (Aldrich 99,9%), ácido nítrico (HNO_3) (65%), nitrato de hierro ($Fe(NO_3)_3$), nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2$), nonahidrato ($9H_2O$) (Aldrich 99,9%), pentahidrato ($5H_2O$) (Aldrich 99,9%) y ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) (Aldrich 99%). Este último compuesto cumplió el papel de agente quelante.



Figura 3-1.: Reactivos y precursores.

El agente quelante se disolvió en agua en una proporción 1:1 para generar un complejo. Posteriormente, a esta solución se le agregó etilenglicol en una relación con el agente quelante CA-EA de 1:2, para que, por medio de este compuesto fuera posible sintetizar un éster y promover la formación de un polímero.

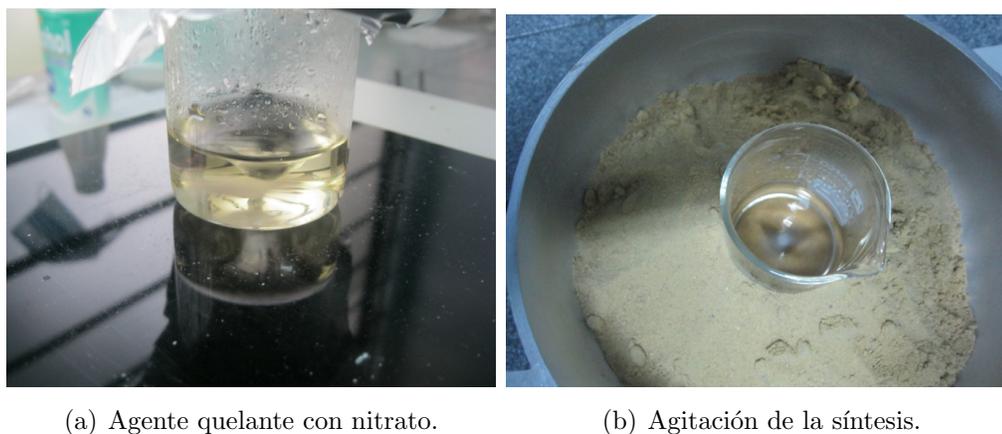


Figura 3-2.: Primera etapa del proceso para la obtención de la La_2FeCoO_6 .

El producto obtenido mediante este proceso se sometió a un proceso de evaporación a $100^\circ C$ y constante agitación magnética durante 15 horas para eliminar el agua.

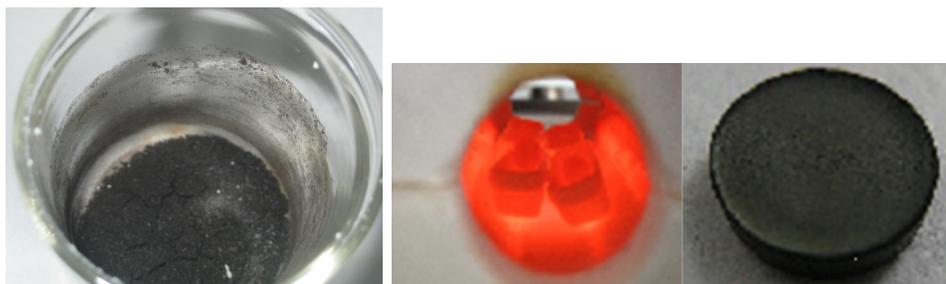


(a) Formación de espuma polimérica.

(b) Esterificación de la masa espumosa.

Figura 3-3.: Segunda etapa del proceso para la obtención de la La_2FeCoO_6 .

Finalizado el proceso de polimerización, el producto fue triturado y prensado en 8 pastillas cilíndricas que posteriormente fueron sometidas a procesos de sinterización durante una hora con temperaturas de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.



(a) Producto final que debe ser sinterizado.

(b) Sinterizado y muestra final.

Figura 3-4.: Etapa final del proceso para la obtención de la La_2FeCoO_6 .

3.2. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica que permite hacer una caracterización estructural de un material, es decir, podemos definir aspectos como la estructura cristalina y los parámetros de red [5]. Con esta información es posible visualizar la estructura del material con algún software, en este caso, usamos para este objetivo el programa VESTA.

Además, es importante resaltar que el uso de los rayos X ha sido muy importante para el estudio de materiales, debido a que su longitud de onda oscila entre 10^{-7} y 10^{-11} m que son, las distancias típicas de separación de los átomos en un material. La incidencia de los rayos X en un cristal reflejan un patrón de difracción que demuestra el ordenamiento de los átomos. Si el material que estamos estudiando es un monocristal, su patrón de difracción es un arreglo de puntos mientras que si el material es un policristal, el patrón de difracción

observado es un conjunto de anillos. En la figura 3-5 se aprecia la diferencia en los patrones de difracción [5].

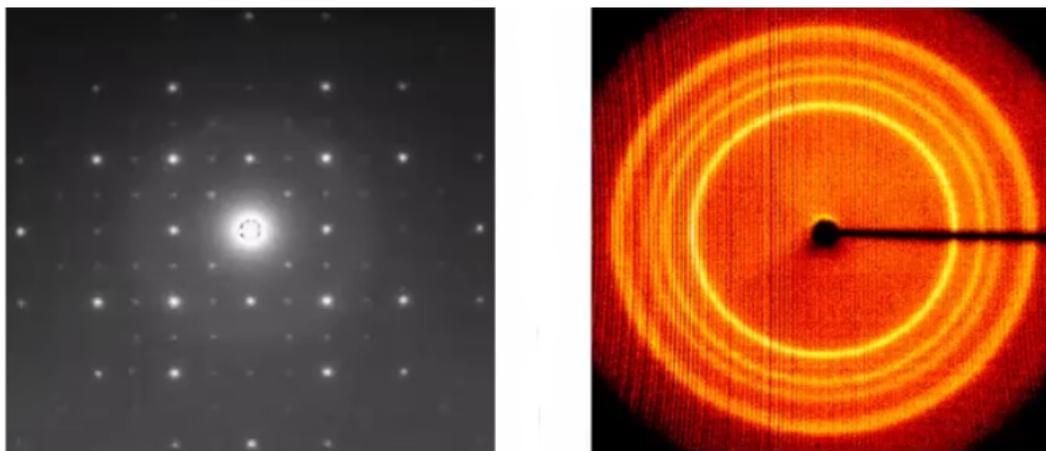


Figura 3-5.: Patrones de difracción: a la izquierda para un monocristal y a la derecha para un policristal.

Por las características del La_2FeCoO_6 , se usó la técnica de difracción de polvos, que se basa en el estudio de muchos cristales micrométricos orientados al azar. Se usa un detector puntual que va intersecando los anillos de difracción al barrer el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado 2θ . El resultado de este proceso es un difractograma en donde se obtienen intensidades en función de 2θ . Para dar una explicación más detallada de esta técnica, a continuación se exponen los principios físicos que se aplican en este caso.

3.2.1. Generación de rayos X.

Existen dos métodos para generar los rayos X. Dichos métodos son [5]:

- Mediante un tubo de rayos X. En este caso, se bombardea el ánodo con una haz de electrones de alta energía. La máxima intensidad de los rayos X dependerá de las características del tubo de rayos X, en especial, de el sistema de enfriamiento del ánodo.
- Por deflexión de electrones de alta energía debido a campos magnéticos. En esta técnica, los electrones de alta energía están confinados en un anillo de almacenamiento donde pueden ser acelerados emitiendo de esta manera, radiación electromagnética. Este método se aplica en los sincrotrones.

Cuando los electrones golpean el ánodo, se pueden presentar dos tipos de radiación: la radiación blanca o Bremsstrahlung y los rayos X característicos.

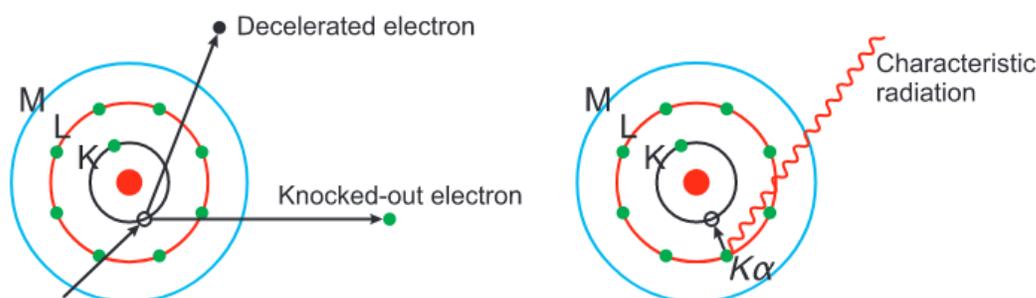


Figura 3-6.: Producción de rayos X característicos. Tomado de [5]

- La radiación blanca o Bremsstrahlung se observa cuando los electrones golpean al ánodo produciendo una pérdida de energía, emitiendo de esta manera rayos X en un espectro continuo. Las características del espectro dependerá de factores como la energía de los electrones incidentes, el número atómico Z del material y el espesor del ánodo.
- Para explicar cómo se producen los rayos X característicos, es necesario abordar dicha explicación a partir del modelo atómico de Bohr. Según este modelo, un átomo contiene un núcleo integrado por protones y neutrones. Los electrones, se encuentran agrupados en capas u orbitales como se observa en la figura 3-6. La capa más interna es la capa K, seguida por las capas L, M, etc. Teniendo en cuenta que estas capas a su vez contienen otras subcapas, en la capa K se pueden encontrar dos electrones, en la capa L ocho electrones, en la capa M 18 electrones. La energía de un electrón específico dependerá de la capa y del número de protones que tiene el elemento, es decir, de su número atómico [5].

La emisión de un electrón produce un vacío en una capa generando un estado excitado en el átomo. El átomo requiere restaurar su configuración original y para lograrlo, debe liberar el exceso de energía transfiriendo un electrón de una de las capas externas para cubrir el vacío dejado en la capa interna. Por el hecho de que los electrones ubicados en las capas externas tienen más energía, el exceso de esta en la transferencia se manifiesta mediante la emisión de un fotón de rayos X. Por último, es importante señalar que para expulsar el electrón de un átomo, los rayos X deben tener una energía superior a la energía de enlace del electrón, pero si es muy alta, los fotones atravesarán el átomo y las interacciones ocurrirán ocasionalmente, por lo tanto, la energía del fotón debe estar justo por encima de la energía de enlace para lograr el mayor rendimiento posible [5].

3.2.2. Ley de Bragg.

Como consecuencia de la periodicidad de los átomos que conforman un cristal, es usual observar fenómenos como la interferencia y la difracción cuando se usan radiaciones como

los rayos X para estudiar la estructura atómica de un material. En el año 1913, W.L Bragg describió la difracción de los haces de rayos X que inciden en un cristal mediante un modelo que tiene en cuenta planos paralelos definidos mediante los índices de Miller (hkl) [30].

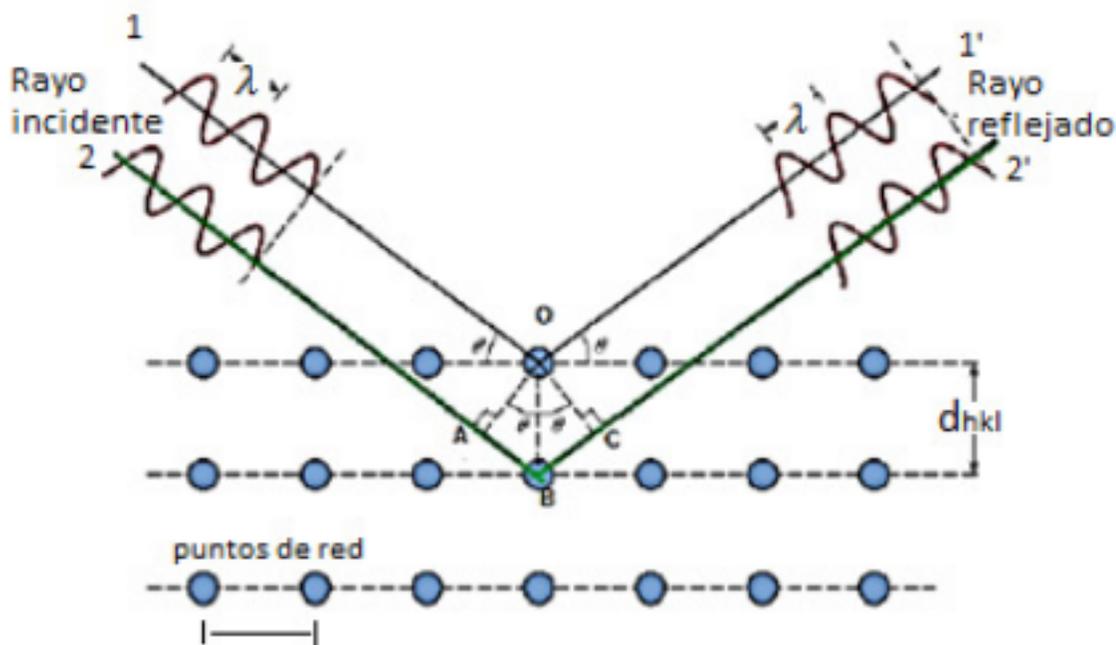


Figura 3-7.: Representación de Bragg de una difracción de rayos X. Tomado de [2]

Con base en la figura 3-7, se observa la difracción en aquellas posiciones en donde se presenta interferencia constructiva de los rayos reflejados en planos paralelos. Además, si la distancia que separa a estos planos es d , se observa que la diferencia de trayectoria entre los rayos incidente y reflejado es $2d\sin\theta$, en donde θ es el ángulo entre el plano atómico y el haz incidente. Teniendo en cuenta este planteamiento, la ley de Bragg se enuncia mediante la siguiente expresión:

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

donde n es un número entero conocido como orden de la interferencia, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, como se enunció anteriormente, d es la distancia entre planos adyacentes y θ el ángulo de incidencia también llamado ángulo de Bragg [30, 5].

3.2.3. Geometría de Bragg-Bretano.

En el estudio de la estructura cristalina de un material, las técnicas que se implementan son la técnica de Laue cuando se trata de monocristales y la técnica de difracción por polvo

que es ideal para el estudio de materiales policristalinos. Esta última técnica se comprende mediante la geometría de Bragg-Bretano que se observa en la figura 3-8 y que se explica a continuación.

Se toma una muestra en polvo del material a estudiar, que como se comentó anteriormente, está conformada por pequeños cristales con diferentes orientaciones y se ubica en el centro del círculo goniométrico observado en 3-8. Sobre dicha muestra, se hace incidir un haz de rayos X de tal manera que este haz forme un ángulo θ (ángulo de Bragg) con respecto a su superficie. Del otro lado, se ubica un detector cuyo papel consiste en registrar las intensidades de la radiación difractada. Como se puede observar, tanto el emisor de la radiación como el detector se encuentran en el círculo de enfoque. En esta configuración, el ángulo difractado es siempre el doble del ángulo incidente y con los datos obtenidos, se obtiene el difractograma que registra la intensidad en función del ángulo 2θ [5]. Con los difractogramas obtenidos es posible identificar sustancias desconocidas mediante comparación con las bases de datos registradas [31]; además, los picos representan un conjunto de planos de la red cristalina que se denota mediante los índices de Miller (hkl) y nos pueden brindar información respecto a la simetría de la red cristalina [31].

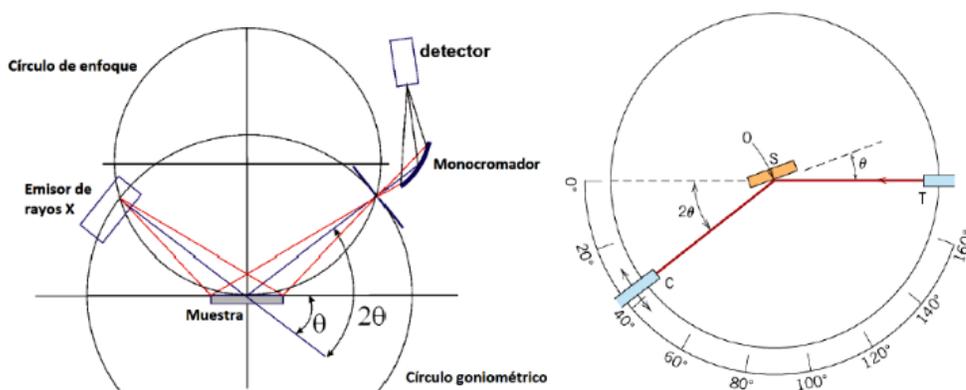


Figura 3-8.: Geometría de Bragg-Bretano y disposición de la muestra en el difractómetro [6, 2]

Para el estudio de la La_2FeCoO_6 se usó el difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD, cuya fuente es un tubo de rayos X con ánodo de cobre, cuya longitud de onda es $\lambda_{Cu} = 1,540598 \text{ \AA}$.

3.3. Refinamiento Rietveld.

El método de refinamiento de Rietveld es un proceso que nos permitirá dar con mayor precisión la información estructural mediante un ajuste que se hace del difractograma experimental con respecto al difractograma teórico. El proceso se basa en el método de mínimos cuadrados, en donde se propone una ecuación teórica para las intensidades, se calculan estos valores para cada ángulo y luego se calcula la diferencia con respecto a los puntos experimentales. Dichas diferencias se elevan al cuadrado y se suman como se hace usualmente en el método de mínimos cuadrados [32, 33]. La función que es minimizada se denomina residuo y se expresa como:

$$S_y = \sum_i w_i (Y_i^o - Y_i^c)^2 \quad (3-2)$$

donde Y_i^o son las intensidades experimentales, Y_i^c son las intensidades calculadas según el modelo y $w_i = 1/y_i^c$ es el peso asignado a cada una de las intensidades, que como se observa, dependerá de la intensidad calculada. El propósito es que la función residuo sea lo mínima posible, se espera que sea menor que 1.0 [33].

Por otra parte, existen algunos factores que contribuyen en la intensidad de los picos de difracción y que se deben tener en cuenta para conseguir un buen resultado. Dichos factores se clasifican en cuatro categorías [32]:

- Factores estructurales. Entre ellos se destacan el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
- Factores instrumentales. En esta categoría se encuentran la intensidad del haz de rayos X, eficiencia del difractómetro y el ancho de la rejilla para los rayos dispersados.
- Factores de la muestra. Aquí se destacan factores como el tamaño de los cristalitos, el grado de cristalización y orientación de los cristalitos.
- Factores en la medida. Esta categoría hace referencia al método para la medida del área de los picos y el método en la obtención del fondo.

3.3.1. Cálculo de la intensidad de los picos.

Para el cálculo de la intensidad de los picos, se tiene en cuenta la suma de las difracciones de Bragg y la contribución de la intensidad de fondo. Para ello, se usa la expresión:

$$Y_i^c = b(2\theta_i) + S_\alpha \sum_k m_k |F_k|^2 h(2\theta_i - 2\theta_k) L_p(2\theta_i) P_k \quad (3-3)$$

Donde:

$b(2\theta_i)$: intensidad de fondo del difractograma.

- S_α : factor de escala del difractograma.
 m_k : multiplicidad de la k-ésima reflexión.
 F_k : factor de estructura de la k-ésima reflexión.
 $h(2\theta_i - 2\theta_k)$: función para distribuir las intensidades.
 $L_p(2\theta_i)$: polarización Lorentz.
 P_k : orientación preferente de los cristalitos.

En la ecuación 3-3, se aprecia el término F_k denominado factor de estructura. A continuación se explica brevemente como se obtiene este valor.

3.3.2. Cálculo del factor de estructura.

Este factor indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y se describe mediante la expresión

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j \sin^2\theta / \lambda^2] \quad (3-4)$$

donde, h, k, l son los índices para la k-ésima reflexión, x_j, y_j y z_j son las coordenadas fraccionarias del j-ésimo átomo, N_j es el sitio de ocupación de los átomos de la fase j, f_j es el factor de forma atómico de j-ésimo átomo, B_j es el coeficiente de temperatura isotrópico, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X y λ corresponde a la longitud de onda del rayo incidente [32].

3.3.3. Funciones para modelar el perfil del patrón de difracción.

En el refinamiento Rietveld, aparte de la función que modele los picos de difracción, es necesario usar funciones que modelen el ancho del pico a mitad de altura, la simetría, orientación, etc [32]. A continuación se exponen brevemente algunas de estas funciones:

- Gaussiana (G).

$$\frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp[-4\ln 2(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2] \quad (3-5)$$

donde H_k representa el ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión y $(2\theta_i - 2\theta_k)$ es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión.

- Lorentziana (L).

$$\frac{\sqrt{4}}{H_k \pi} \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]} \quad (3-6)$$

Al igual que en la función anterior, H_k representa el ancho a la altura media del pico de difracción para la k -ésima reflexión y $(2\theta_i - 2\theta_k)$ es el ángulo de Bragg para la k -ésima reflexión.

- Pseudo-Voigt (pV). Esta función se considera como una combinación lineal de la función Gaussiana y Lorentziana y se define como:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (3-7)$$

Si $\eta = 0$ describe si la forma del pico de difracción es Gaussiana, si $\eta = 1$ es una Lorentziana y si el valor de esta variable está entre 0 y 1, se considera una combinación de ambas [34].

- Pearson VII.

$$\frac{C_2}{H_k} [1 + 4(2^{1/2} - 1)(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2]^{-m} \quad (3-8)$$

con $C_2 = \frac{2\sqrt{m}(2^{1/m}-1)^{1/2}}{\sqrt{m-0,5}\pi^{1/2}}$. En las expresiones anteriores, m puede ser ajustado como una función de 2θ mediante la expresión:

$$m = NA + NB/2\theta + NC/(2\theta)^2$$

Aquí, los parámetros a refinar son NA , NB y NC .

3.3.4. Fondo del patrón de difracción.

El fondo del patrón de difracción y_{bi} , tiene un comportamiento no lineal que se debe a factores como fluorescencia de la muestra, presencia de material amorfo, dispersión del sustrato sobre el cual se deposita la muestra o la dispersión ocasionada por el aire el cual tiene efectos significativos para ángulos pequeños [32].

Una función que ha sido ampliamente usada para este propósito es:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^n B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (3-9)$$

donde B_m es un parámetro a refinar, $2\theta_i$ es el punto del patrón de difracción y $BKPOS$ es el ángulo a partir del cual el fondo se modela [32].

3.4. Análisis de datos cristalográficos. Software GSAS-II.

Desde la década de 1980, se ha venido desarrollando el código GSAS para abordar aspectos del refinamiento cristalográfico y análisis estructural para diferentes tipos de materiales. La última versión, GSAS II, mantiene las fortalezas de la versión anterior e incorpora nuevas herramientas como la interfaz gráfica que mejora la visualización de resultados, permitiendo desarrollar el proceso de refinamiento con mejor calidad [35, 36].

La versión actual de GSAS fue escrita en lenguajes de programación como C++, Fortran 2003, JavaScript, Perl o Python [36]. Se han usado diferentes lenguajes de programación con el objetivo de aprovechar la eficiencia computacional de los lenguajes compilados y la portabilidad y distribución de los lenguajes que se interpretan en el momento de la ejecución [35, 36].

En cuanto al diseño de esta herramienta, GSAS II muestra cuatro ventanas para su ejecución. En la ventana principal se visualiza el proyecto actual o espacio de trabajo mediante un esquema de árbol o esquema jerárquico que muestra las entradas generales. En una segunda ventana se visualizan y editan los parámetros de entrada de acuerdo a la selección que se realizó previamente en la primera (esquema de árbol). La tercera ventana permite ver gráficos en dos y tres dimensiones que permiten visualizar los anchos de pico con respecto a 2θ , además de otras opciones gráficas. Por último, la cuarta ventana muestra el estado y mensajes de error en el proceso.

El programa genera tres tipos de archivo; el primero muestra los datos de intensidades por fila, el segundo contiene los parámetros estructurales y la información cristalográfica (extensión CIF o CEL) y el tercero contiene los parámetros instrumentales necesarios para ejecutar con éxito el refinamiento (extensión PRM) [2].

Finalmente, para que el proceso de refinamiento sea exitoso se deben tener en cuenta los criterios de ajuste. Los más comunes son:

- Residuo del patrón pesado (R_{wp}): este criterio es importante porque en el numerador se encuentra la función residuo que está siendo minimizada durante el proceso. Este residuo se expresa como:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(o)} - y_{i(c)})^2}{\sum W_i (y_{i(o)})^2} \right]^{1/2} \quad (3-10)$$

- Valor esperado (R_{exp}): Es un indicativo de la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción. Se determina como:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum (W_i y_{i(o)})^2} \right]^{1/2} \quad (3-11)$$

donde: N representa el número de datos observados.

P es el número de parámetros a refinar.

W_i es el peso asignado.

$y_{i(0)}$ es la intensidad observada en el paso i .

- Ajuste de bondad (χ^2): Este valor es un indicativo de qué tan bueno fue el refinamiento. Se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3-12)$$

Aquí, R_{wp} es el residuo del patrón pesado y R_{exp} es el valor esperado.

- Residuo del patrón de Bragg (R_B): Indica la calidad del modelo en cuanto a los parámetros cristalográficos. Se expresa como:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(0)} - y_{k(c)}|}{\sum y_{k(0)}} \quad (3-13)$$

donde

$y_{k(0)}$ es la intensidad observada en la k -ésima reflexión.

$y_{k(c)}$ es la intensidad calculada en la k -ésima reflexión.

3.5. Espectroscopía EDX

La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X por electrones (EDX) se usa para detectar los elementos químicos que componen una muestra. Esta técnica permite identificar elementos cuya concentración sea de al menos 0,1% [37]. Debido a que la configuración electrónica de cada elemento es distinta, se obtienen emisiones de rayos X características para cada elemento químico, lo que facilita su identificación.

El sistema empleado requiere de un detector que puede ser de litio (Li) o silicio (Si). Cuando los fotones que componen los rayos X interactúan con el material, se generan algunos pares electrón-hueco que aumentan en número al aumentar la energía de los fotones incidentes. Los fotones de los rayos X característicos se separan por sus niveles de energía con base en el número de pares electrón-hueco que se hayan generado. El papel del detector consiste en separar los fotones de los rayos X en pulsos eléctricos discretos permitiendo diferenciar las transiciones en los niveles de los electrones.

El proceso genera un espectro que muestra la intensidad de los rayos X en función del rango de energía. El área bajo la curva de cada pico comparada con el área total, nos da una idea de la proporción de los elementos presentes en la muestra [37].

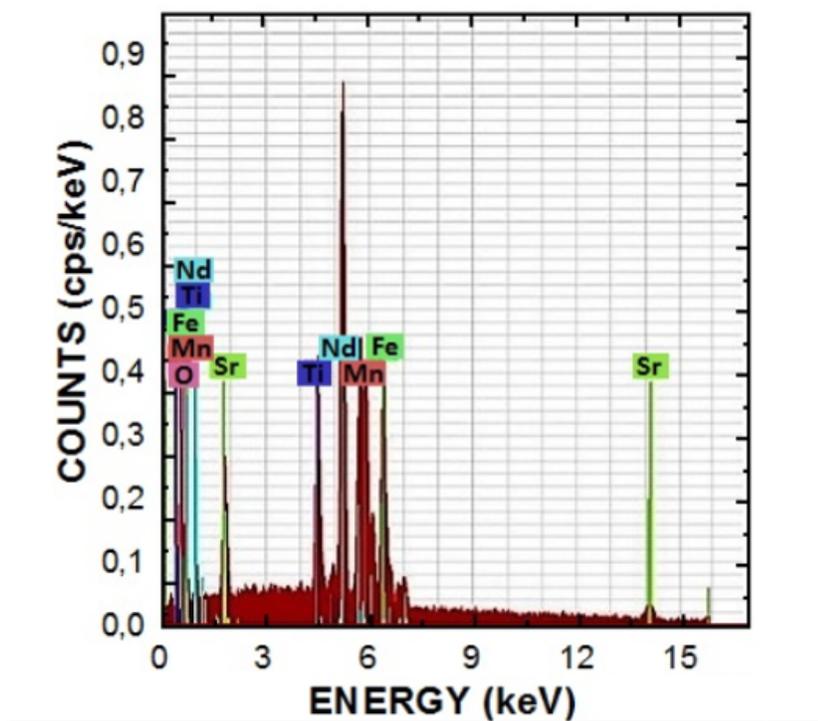


Figura 3-9.: Ejemplo de espectro EDX que permite identificar los elementos que componen un material.

Los resultados obtenidos, a parte del espectro, suelen presentarse mediante tablas que muestran el porcentaje en peso experimental de cada elemento que conforma el compuesto. Este valor se contrasta con el porcentaje de los elementos obtenidos teóricamente. Para obtener este último porcentaje, se debe tener presente la fórmula química del compuesto para determinar la masa de cada elemento según la tabla periódica y así obtener la masa total. El cociente entre la masa de cada elemento y la masa total, muestra el porcentaje teórico. Si el proceso es aceptable, es posible observar una correspondencia en el porcentaje experimental y el teórico.

3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Max Knoll y Ernst Ruska en 1931 diseñaron el primer microscopio electrónico de barrido. Este microscopio se fundamenta en el comportamiento de los electrones en presencia de un campo magnético. Knoll y Ruska usaron solenoides para generar campos magnéticos que permitieran cambiar la trayectoria de los electrones y lograr así que estos llegaran al lugar en donde se encuentra la muestra. Para que el mecanismo funcione adecuadamente, es necesario que la cámara (caja que encierra el sistema), se encuentre completamente al vacío. En la figura 3-10 se aprecian las partes que componen un microscopio de barrido electrónico.

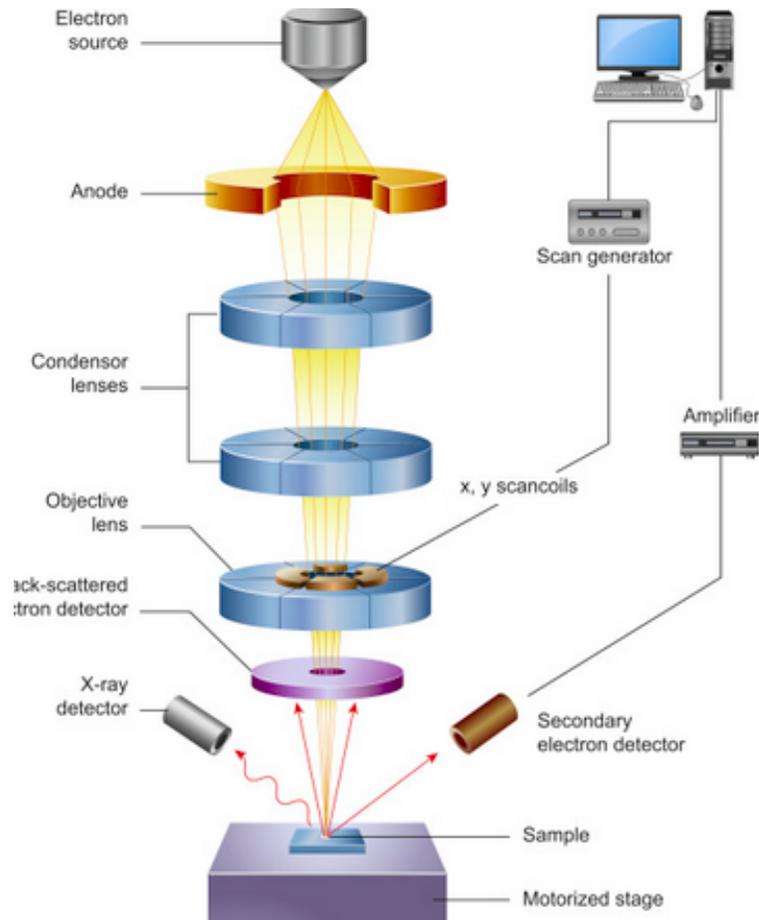


Figura 3-10.: Partes del SEM. Tomado de [7].

Para realizar el estudio de la morfología se debe preparar previamente la muestra. Por ejemplo, si el material es muy aislante, la incidencia electrónica hace que las partículas que conforman el material se carguen formando dipolos eléctricos que en la observación se manifiestan mediante regiones muy brillantes en la imagen. Para evitar este hecho, se puede recubrir la muestra con una fina capa de oro o de plata de tal manera que esta última no interfiera en el estudio del material. Al aplicar una diferencia de potencial, los electrones se aceleran, pasan por el ánodo, luego por las lentes magnéticas (solenoides) que se encargan de cambiar su trayectoria para que lleguen a la muestra. Cuando los electrones interactúan con la muestra, el proceso puede generar desprendimiento de algunos electrones que la conforman o los mismos electrones que incidieron en ella se detectan mediante un sistema que lleva esta información al computador para generar la imagen. La imagen formada se puede magnificar en las regiones de interés para describir la morfología del material y permite identificar aquellas regiones en donde se hará incidir la micro-sonda que dará información respecto a la composición del material (EDX).

Los electrones que se desprenden de la muestra en el proceso se denominan electrones se-

cundarios. Estos electrones son importantes porque brindan información de la topografía del material debido a que estos provienen de la banda de conducción y se encuentran a unos pocos nanómetros de profundidad. Por otra parte, hay electrones del haz incidente que percibe el detector. Este tipo de electrones se denominan electrones retrodispersados. Estos últimos brindan información respecto a la composición del material. Finalmente, en la interacción del haz de electrones incidente con la muestra, es posible que se logren desprender electrones de las capas más profundas del material dando como resultado la emisión de rayos X característicos de los elementos químicos presentes. En la figura 3-11 se puede apreciar las interacciones que se describieron previamente.

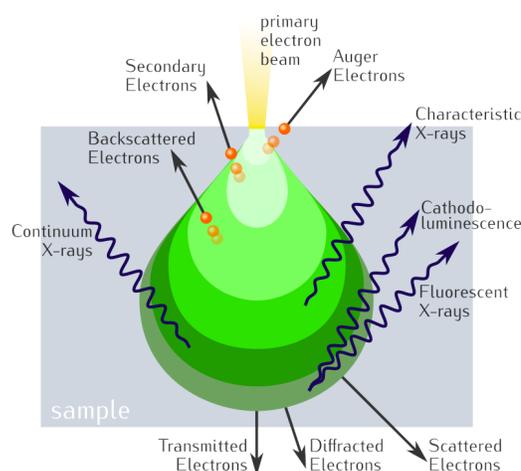


Figura 3-11.: Tipos de interacciones que se pueden producir entre el haz electrónico incidente y la muestra. Tomado de [8].

3.6.1. Características del microscopio usado en el estudio.

Para la caracterización morfológica del material La_2FeCoO_6 se usó el microscopio VEGA3 TESCAN. Este microscopio cuenta con un filamento de tungsteno con una resolución de 3 nm a 30 kV. El detector de electrones secundarios es de tipo Everhart-Thornley (YAG Crystal). La figura 3-12 corresponde a la imagen del equipo utilizado.



Figura 3-12.: Microscopio electrónico de barrido VEGA3 TESCAN.

3.7. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que permite formar imágenes de la superficie de una muestra a resolución nanométrica gracias a una punta muy fina que hace un recorrido minucioso de la superficie. La punta se acopla a una micropalanca en la cual incide un láser, de tal manera que cuando la punta suba o baje la micropalanca refleja la desviación del láser a un fotodetector y esta información es procesada con un software especializado para obtener la imagen del material analizado. Su funcionamiento se basa en la detección de fuerzas atómicas y moleculares, interacciones que se dan entre la punta y la superficie de la muestra. Dicha muestra se ubica sobre un tubo piezoeléctrico que puede moverse permitiendo así que la punta haga un barrido de la muestra y de esta manera nos brinde información topográfica, propiedades del material como dureza, conductividad, detectar fuerzas del orden de los nano Newtons (nN), entre otras tareas [38]. En la figura **3-13** se muestra un esquema del funcionamiento del AFM.

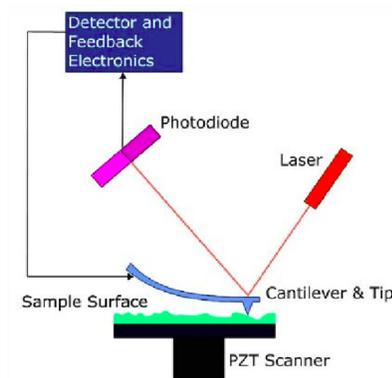


Figura 3-13.: Esquema del funcionamiento de un AFM. Tomado de [9].

Un microscopio de fuerza atómica (AFM) puede operar de tres modos diferentes dependiendo del tipo de muestra a analizar: contacto, no contacto o modo intermitente. A continuación se exponen brevemente las características de estos modos de operación:

- Modo de contacto: Como su nombre lo indica, en este modo de operación, la punta de la micropalanca se desliza en la superficie de la muestra generando una impresión topográfica de esta. Este modo de operación se puede usar si el contacto de la punta con la muestra no afecta las características de esta última.
- Modo de no contacto: Esta técnica se utiliza en caso de que el contacto de la punta con la muestra pueda dañar las características de esta última. En este modo, la micropalanca se hace oscilar cerca de la superficie del material sin que llegue a tocarlo.
- Modo de contacto intermitente: En este modo la micropalanca oscila sobre la muestra mientras la barre. Es una técnica ideal si la muestra a analizar es algo blanda o se puede deteriorar si la punta se mantiene en contacto permanente.

En la figura 3-14 se aprecia la acción de la punta del AFM en los modos de trabajo anteriormente nombrados.

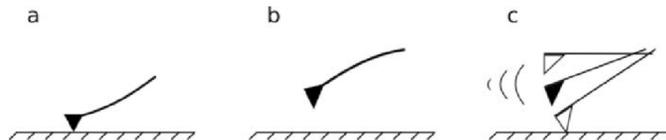


Figura 3-14.: Modos de operación del AFM. a. Modo de contacto, b. Modo de no contacto y c. modo de contacto intermitente. Tomado de [9].

3.7.1. Características del equipo utilizado.

El equipo usado para el análisis del material La_2FeCoO_6 es un Park NX10 Atomic force microscope (AFM) [39] en modo de contacto intermitente con una frecuencia seleccionada

de $n = 282,7 \text{ kHz}$. En este modo de análisis, la punta oscila muy cerca de la superficie tocándola de forma intermitente. Cuando la punta detecta algún tipo de relieve o cambio en la superficie, se produce un cambio en la amplitud de oscilación que es interpretada por el software para generar la imagen. En la figura 3-15, se observa una fotografía del modelo de microscopio usado y un ejemplo del tipo de imágenes que se pueden obtener.

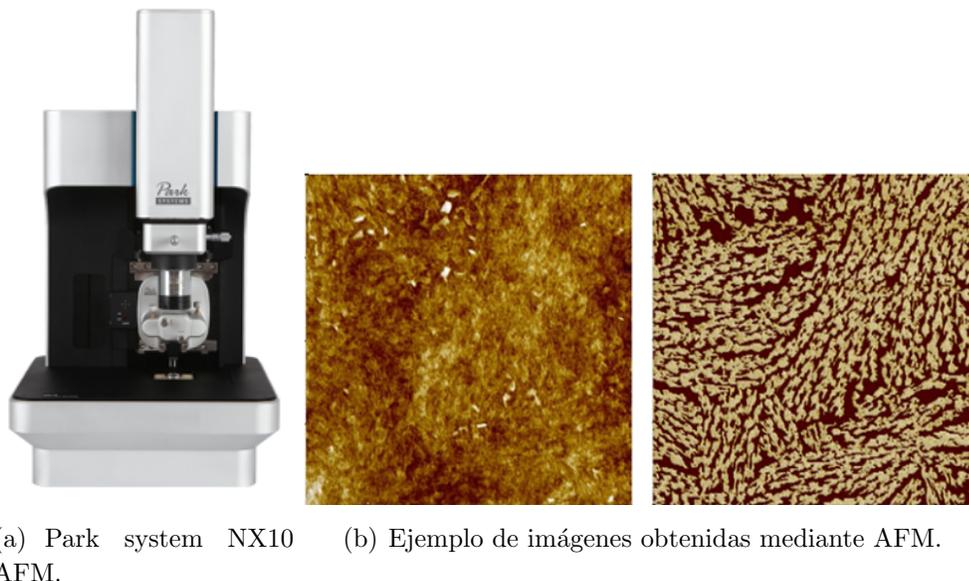


Figura 3-15.: Microscopía de fuerza atómica (AFM).

3.8. Magnetómetro de muestra vibrante.

El magnetómetro de muestra vibrante es un sistema que nos permite determinar la naturaleza magnética de un material. El primer sistema de este tipo reportado en la literatura fue diseñado por Simon Foner en 1959 quien postuló este método ante la necesidad de contar con un mecanismo que permitiera determinar la magnetización de un material de manera más confiable comparada con los métodos usados hasta ese momento, económico y que fuera altamente sensible para el estudio de materiales con baja magnetización. El mecanismo funciona mediante la aplicación de un campo magnético externo, que se genera mediante un sistema de electroimanes, haciendo posible observar el comportamiento magnético de la muestra. Las mediciones se toman mediante la variación de la posición de la muestra, que se ubica en medio de los electroimanes secundarios y se sujeta mediante una varilla que genera vibraciones como se observa en la figura 3-16. Estas variaciones generan un dipolo magnético oscilante, induciendo de esta forma una fem que es proporcional al momento magnético adquirido por el material. La fem inducida, es llevada posteriormente a un amplificador lock-in en donde es posible medir la tensión eléctrica alterna a una frecuencia ajustable que permite identificar las señales eléctricas de otras frecuencias [40, 41]. Las características que

definen a los materiales magnéticos están descritas en términos de curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado (M vs H); estas curvas describen la forma en la que se va magnetizando el material en función del campo magnético aplicado y, dependiendo de la forma de la curva de histéresis, se puede clasificar a los materiales magnéticos [41].

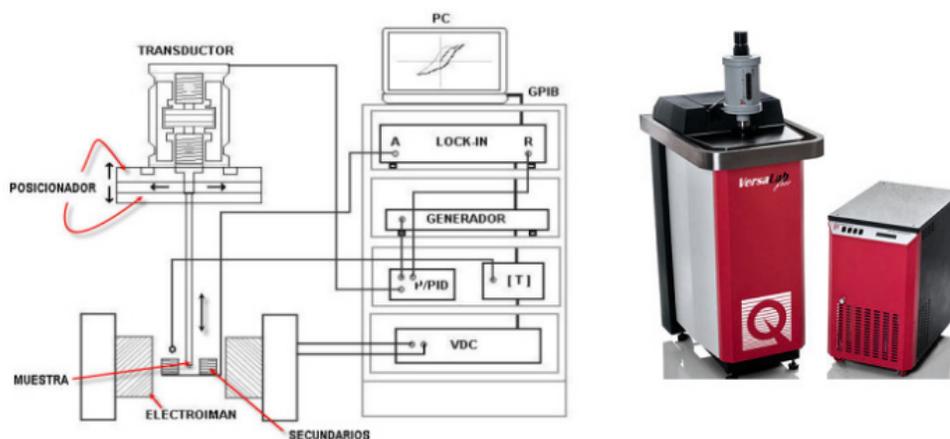


Figura 3-16.: Magnetómetro de muestra vibrante. Tomado de [2].

Para el estudio de las características magnéticas del material La_2FeCoO_6 se usó un magnetómetro de tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de la marca Quantum Design. Este instrumento permite variaciones en el campo magnético desde $10^{-5} T$ hasta $5 T$, con rangos de temperatura de $2 K < T < 400 K$.

4. Caracterización y análisis de la perovskita La_2FeCoO_6 .

La perovskita La_2FeCoO_6 fue obtenida mediante el método modificado de Pechini, método que fue explicado en el capítulo anterior. Con las muestras obtenidas, se aplicaron las técnicas expuestas anteriormente para estudiar el material. En este capítulo se exponen los resultados experimentales de esta caracterización.

4.1. Características cristalográficas y microestructurales.

Mediante el método modificado de Pechini se obtuvieron ocho muestras que se sometieron a diferentes temperaturas de sintetización. En este caso, se aplicaron temperaturas de 500, 550, 600, 650, 700, 800, 900 y 1000 °C respectivamente [42]. Las muestras sometidas a estas temperaturas fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X obteniendo como resultado los patrones de difracción de la figura 4-1.

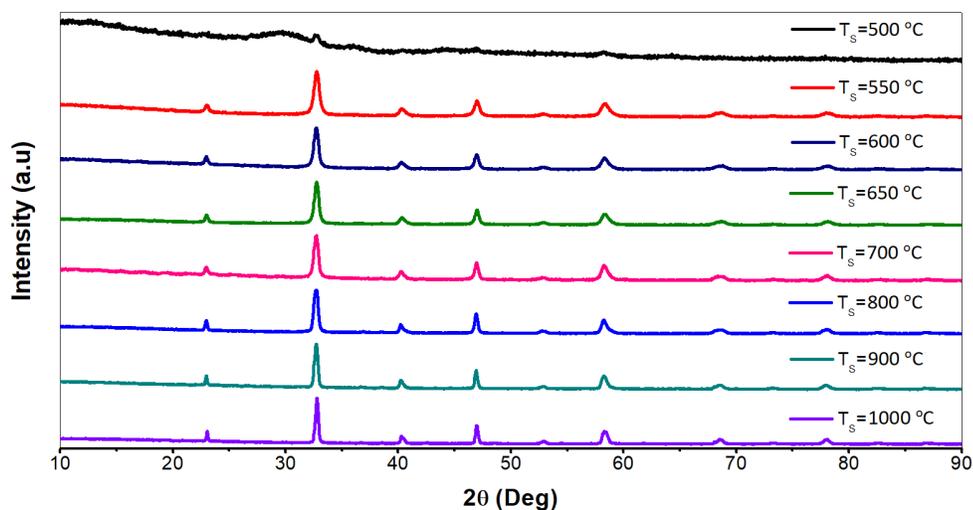


Figura 4-1.: Difractograma obtenido para las ocho muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.

Con base en la figura 4-1, es posible notar que para las temperaturas cercanas a 1000 °C se obtiene una fase monocristalina. Para la temperatura de 550 °C se puede apreciar la

aparición de una fase mayoritaria [42].

Cuando se aumenta la temperatura de sinterización, se observa la disminución del ancho de los picos del difractograma, lo que indica que el tamaño de los cristalitas ha aumentado. El tamaño de estos cristalitas se pueden determinar experimentalmente mediante la ecuación de Scherrer [43]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{W \cos\theta} \quad (4-1)$$

en la anterior expresión, D_{hkl} representa el tamaño del cristalito que depende de las direcciones (hkl) (Índices de Miller), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ es la longitud de onda usada en el experimento XRD, W es el ancho a mitad del pico del difractograma y θ es el ángulo de Bragg. En esta oportunidad, se determinó el tamaño del cristalito para el intervalo de temperaturas de $650 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Además, se consideró necesario determinar la densidad de dislocaciones ya que este dato da una idea del número de defectos presentes en las muestras [43]. La densidad de dislocaciones se halló mediante la expresión:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4-2)$$

También se determinó la deformación de la red en las muestras debido las imperfecciones y distorsiones del cristal mediante la expresión [44]:

$$\varepsilon = \frac{k\lambda}{4D_{hkl} \sin\theta} \quad (4-3)$$

Los resultados obtenidos mediante estos análisis se reportan en la tabla 4-1

$T^\circ\text{C}$	$D_{hkl}(nm) \pm 0,1 \text{ nm}$	$\delta(\times 10^{-4}/nm^2) \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$	$\varepsilon \pm 0,05$
650	29.5	11.5	29.40
700	31.7	10.6	28.66
800	43.5	5.3	25.75
900	52.3	3.7	23.20
1000	60.8	2.7	20.81

Tabla 4-1.: Tamaño medio del cristalito para diferentes temperaturas

Con base en la tabla 4-1, se puede apreciar que para altas temperaturas el tamaño del cristalito aumenta y disminuye la densidad de dislocaciones, dato que representa el número de defectos en las muestras. De igual manera, se observó que el término $\varepsilon \sin\theta$ decrece con una tendencia lineal a medida que el tamaño del cristalito aumenta como se observa en la figura 4-2. Esto se debe a que durante el proceso de sinterización las muestras se densifican mediante la interfusión de los granos, aumentando así tanto el tamaño de los granos como de los cristales. En la figura 4-1 se observa el comportamiento de estas variables con las diferentes temperaturas de sinterización.

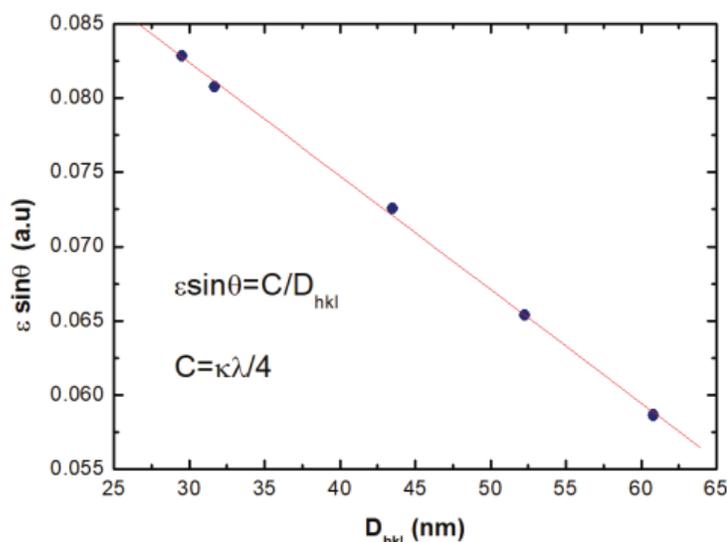


Figura 4-2.: Tensión de la red en función del tamaño del cristalito para las muestras del material La_2FeCoO_6 .

Una vez se observa una fase mayoritaria cercana al 99.5 % en la muestra sometida a 1000 °C, se toma este patrón de difracción y se aplica el refinamiento Rietveld mediante el uso del código GSAS II [36]. Los parámetros de confiabilidad del refinamiento fueron $\chi^2 = 1,251$ y $F^2 = 4,21\%$, valores que muestran una alta confiabilidad en el proceso y cuyo resultado se aprecia en la buena correspondencia entre el patrón experimental y el patrón teórico observado en la figura 4-3. Observando los datos simulados y los datos que muestra el difractograma, se concluye que el material La_2FeCoO_6 corresponde a una perovskita con estructura monoclinica perteneciente al grupo espacial $P2_1/n$ (#14) como se ha reportado previamente a nivel teórico [45]. En este último trabajo, el material se obtuvo mediante el método de coprecipitación y se reportó una mezcla de las fases monoclinica y romboédrica. En este caso, se encontró una fase mayoritaria monoclinica. La notación del grupo espacial de la perovskita La_2FeCoO_6 corresponde a una estructura primitiva, con una rotación de 180° de orden 2 alrededor de un eje tipo tornillo seguido de una traslación de medio parámetro de celda en la dirección [010] y con un plano de reflexión deslizante perpendicular a la dirección [010] [42].

Con base en el análisis estructural, se reportan los parámetros de la celda $a = 5,4672 \pm 0,0001 \text{ \AA}$, $b = 5,5058 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ y $c = 7,7503 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ con un ángulo monoclinico $\beta = 90,1215 \pm 0,0001^\circ$. En la tabla 4-2 se reportan las posiciones atómicas y las longitudes de enlace obtenidas mediante el refinamiento Rietveld.

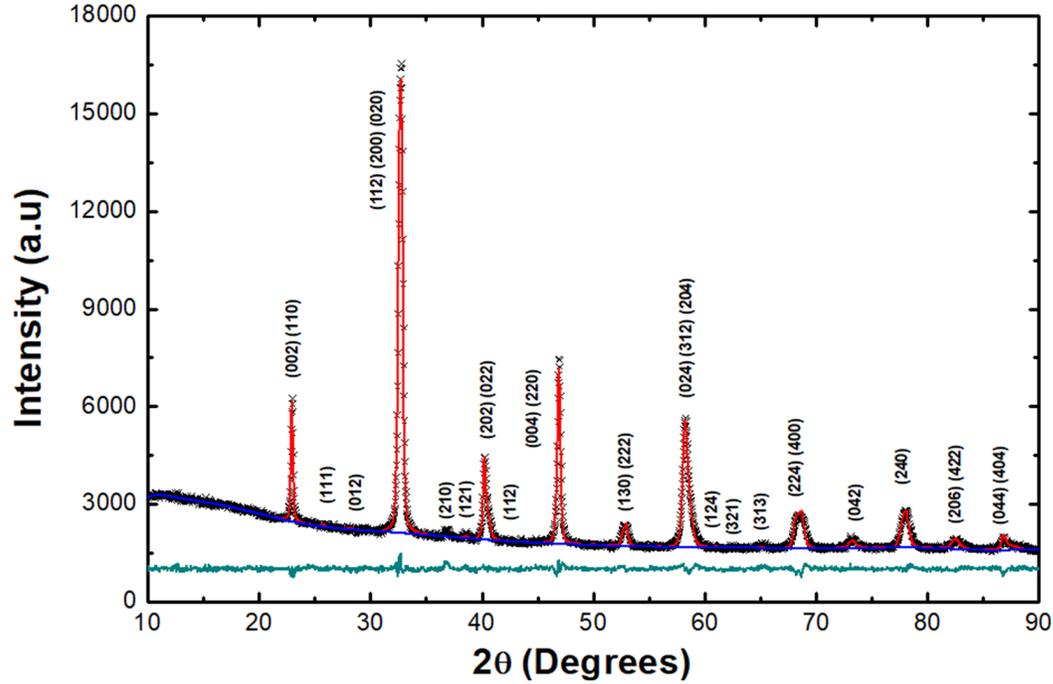


Figura 4-3.: Patrón de refinamiento XRD para la muestra de $1000^{\circ}C$.

Wyckoff site	$La(4e)$	$Fe(2d)$	$Co(2b)$	$O(1)(4e)$	$O(2)(4e)$	$O(3)(4e)$
$x \pm 0, 0003(\text{\AA})$	0.0000	0.0000	0.5000	0.2801	0.2311	0.3821
$y \pm 0, 0003(\text{\AA})$	0.0000	0.5000	0.0000	0.2612	0.7803	-0.0060
$z \pm 0, 0003(\text{\AA})$	0.2500	0.0000	0.0000	0.0270	0.0270	0.0250

Tabla 4-2.: Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para la perovskita La_2FeCoO_6 .

Distancias y valencias interatómicas octaédricas principales.					
Catión	Anión	Distancia $\pm 0,0003 (\text{\AA})$	Valencia $\pm 0,0001$	Ángulos principales de enlace	Grados ($^{\circ}$) $\pm 0,1^{\circ}$
Fe	O(1)	2.0107	0.5000	Fe-O(1)-Co	162.8
Fe	O(2)	2.0187	0.4999	Fe-O(2)-Co	162.7
Fe	O(3)	2.0250	0.5001	Fe-O(3)-Co	162.7
Co	O(1)	1.8893	0.5000	Ángulos de inclinación octaédricos	Grados ($^{\circ}$) $\pm 0,005^{\circ}$
Co	O(2)	1.8963	0.4999	ρ (2d)	9.020
Co	O(3)	1.9020	0.5001	η (2b)	9.607

Tabla 4-3.: Ángulos y distancias interatómicas obtenidos mediante el refinamiento Rietveld

En la tabla **4-2** se encuentran las posiciones de Wyckoff con sus respectivas letras (b, d y e); esta notación es importante porque muestra todos los puntos X para los cuales los grupos de simetría de cada sitio en la celda son subgrupos conjugados del grupo espacial $P2_1/n$. Estas letras generan una codificación para las posiciones de Wyckoff, comenzando con una posición inferior y continuando en orden alfabético [46]. El número de puntos equivalentes por celda unitaria que acompaña a la letra de Wyckoff se conoce como la multiplicidad de la posición de Wyckoff. Los resultados expuestos en las tablas **4-2** y **4-3** muestran el carácter distorsionado de la celda unitaria para la perovskita La_2FeCoO_6 . Las posiciones fuera de equilibrio de los aniones en la celda unitaria son una primera indicación de la tendencia distorsionada de los octaedros de FeO_6 y CoO_6 . Además, otro aspecto que confirma la inclinación de los octaedros se observa en la diferencia en las distancias interatómicas de los cationes Fe y Co con respecto a los aniones O(1), O(2) y O(3) y la aparición de ángulos diferentes de 180° en los enlaces Fe-O-Co, así como también, se aprecian los ángulos ρ y η distintos de cero grados. Otro parámetro que nos muestra la inclinación de los octaedros que conforman la estructura de esta perovskita es su factor de tolerancia τ , que en este caso dio como resultado $0,9780 \pm 0,0002$, que corresponde a una variación superior al 2% con respecto a la celda cúbica perfecta para la cual este valor es $\tau = 1$.

La distorsión en la estructura se debe a la diferencia entre los radios iónicos de los elementos que componen el material, la presencia de orbitales 3d en los octaedros y eventuales correlaciones electrónicas, generan estas rotaciones e inclinaciones que tienen una fuerte influencia en la respuesta magnética del material.

En la notación de Glazer, la estructura del material La_2FeCoO_6 se expresa como $a^-b^+a^-$. En esta notación, (0) representa ninguna inclinación alrededor del eje, (+) indica una inclinación en fase y (-) una inclinación en desfase. Con base en la información anterior, se encuentra que en la perovskita La_2FeCoO_6 se presenta un giro en desfase en los ejes cristalográficos a y c y presenta un giro en fase en el eje b. Estos efectos se pueden apreciar en la figura **4-4**.

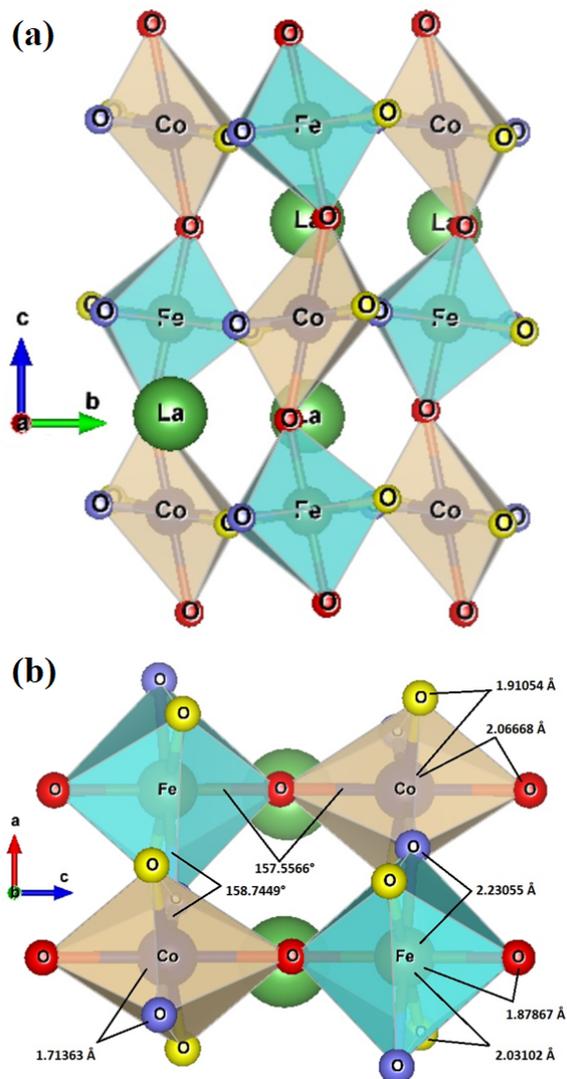


Figura 4-4.: Estructura de la La_2FeCoO_6 . (a) Inclinación en desfase en los ejes a y c e inclinación en fase en el eje b . (b) Distancias y ángulos interatómicos.

4.2. Morfología y composición de la muestra.

Inicialmente se realizó un estudio de la morfología del material mediante la técnica SEM con electrones secundarios bajo la aplicación de 9 kV y una ampliación de 35 kX como se observa en la figura 4-5. En la imagen se puede apreciar una distribución policristalina, conformada por granos de formas y tamaños aleatorios con cavidades de dimensiones submicrónicas en los intersticios intergranulares, evidenciando el carácter poroso de la superficie.

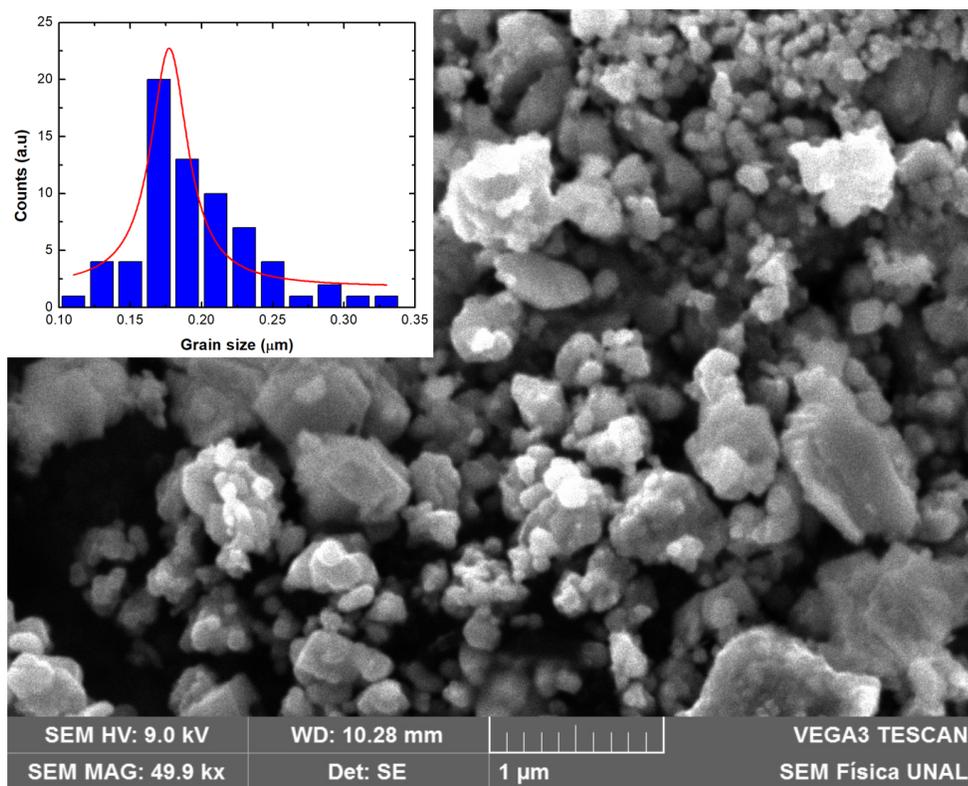


Figura 4-5.: Imagen SEM de electrones secundarios de una región de la perovskita La_2FeCoO_6 sinterizada a la temperatura de $1000\text{ }^\circ C$. El recuadro corresponde al análisis de tamaño de grano obtenido mediante el software ImageJ.

Además, en la imagen 4-5 se aprecian los granos superficiales más brillantes que los granos más profundos; esto se debe a que al someter la muestra a una diferencia de potencial grande, los granos de la superficie se cargan eléctricamente, hecho que es un indicio del carácter semiconductor de material [45]. El análisis que permitió determinar el tamaño del grano, se realizó mediante el método de intercepción con ayuda del software ImageJ [47] como se comentó anteriormente. Mediante este análisis, se obtuvo un tamaño de los granos superficiales de $177 \pm 25\text{ nm}$.

Además de las imágenes obtenidas mediante SEM, se realizó un segundo análisis de la topografía de la perovskita La_2FeCoO_6 sinterizada en la temperatura de $1000\text{ }^\circ C$ mediante AFM (microscopía de fuerza atómica). En este caso, el promedio del tamaño de los granos es $188 \pm 19\text{ nm}$, encontrando que hay un 94% de concordancia con respecto al resultado obtenido mediante SEM. En la figura 4-6 se aprecia la imagen obtenida mediante esta técnica y el tamaño de grano hallado.

Posteriormente, se realizó el análisis semicuantitativo de la composición del material mediante el cañón de rayos X Bruker acoplado al microscopio electrónico de barrido VEGA3 TESCAN. El resultado obtenido se aprecia en la figura 4-7 que corresponde al espectro EDX de la perovskita La_2FeCoO_6 .

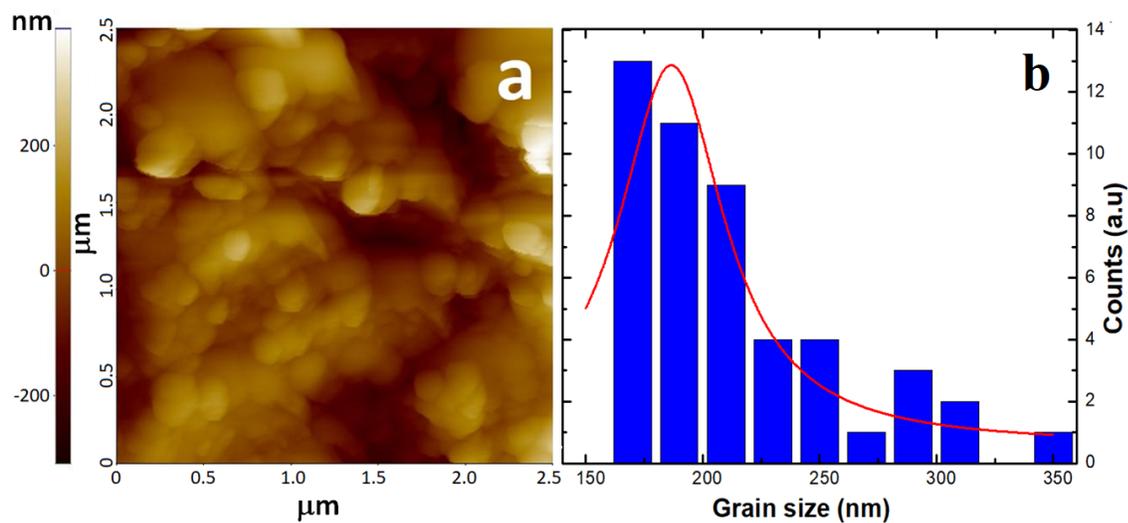


Figura 4-6.: (a) Imagen obtenida mediante AFM para la muestra sinterizada a $1000^{\circ}C$. (b) Análisis del tamaño de los granos mediante AFM.

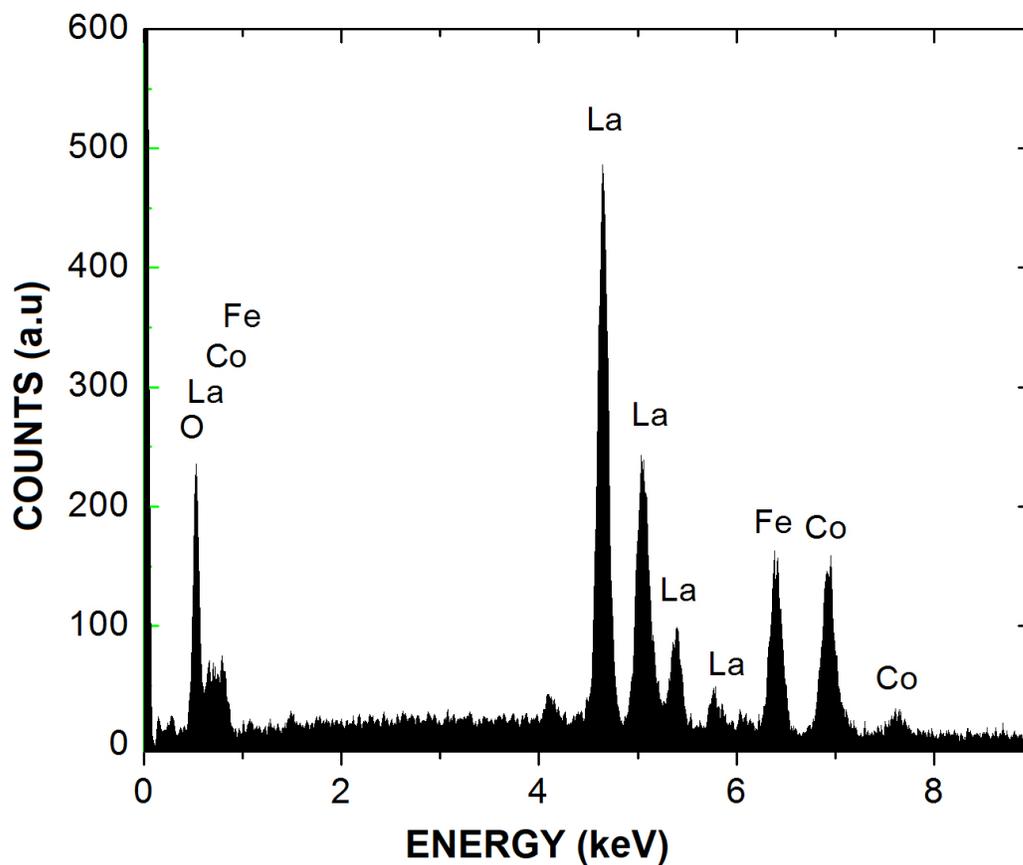


Figura 4-7.: Espectro EDX de la perovskita La_2FeCoO_6 sinterizada a $1000^{\circ}C$.

En la figura 4-7 se observa la relación entre el número de cuentas y la energía para cada elemento constitutivo del material con el objetivo de determinar si hay presencia de otros elementos a parte del La , Fe , Co y O . Se aprecia que no hay algún tipo de impurezas adquiridas durante el proceso de síntesis. A partir del área bajo la curva del espectro mostrado en la figura 4-7 es posible establecer el porcentaje masivo de cada elemento que compone el material. Mediante la fórmula del compuesto, es posible definir el porcentaje teórico o estequiométrico que permitirá hacer una comparación con el porcentaje hallado experimentalmente. En este caso, se observa que los valores experimentales están en un 98 % de acuerdo con los valores estequiométricos. En la tabla 4-4 se presentan los porcentajes experimentales y teóricos de los elementos que componen la perovskita La_2FeCoO_6 .

Elemento	% experimental $\pm 0,01$	% teórico
La	55.62	56.86
Fe	11.07	11.42
Co	12.03	12.06
O	21.28	19.64

Tabla 4-4.: Comparación entre los porcentajes en peso experimentales y estequiométricos para cada uno de los elementos químicos que componen el material La_2FeCoO_6 .

Observando los valores presentados en la tabla 4-4, se aprecia la mayor diferencia entre el porcentaje teórico y experimental para el oxígeno (O). Esta diferencia se debe a que el oxígeno tiene una masa relativamente pequeña en comparación con los demás átomos de la muestra, lo que hace que su eficiencia en la dispersión del haz de rayos X sea inferior.

4.3. Respuesta magnética del material La_2FeCoO_6 .

Cuando se aplica un campo magnético externo (H) en un material, sobre este se produce una imantación que se conoce como el vector de magnetización $M = \chi H$, donde χ hace referencia a la susceptibilidad magnética [3]. De acuerdo a la manera en que se ordenan los momentos magnéticos, se observan diferentes propiedades de los materiales.

En este caso, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo la aplicación de campos magnéticos H de 500, 2000 y 10000 Oe (Oe=Oersted), con el objetivo de analizar experimentalmente la respuesta magnética de la perovskita La_2FeCoO_6 . Para los tres campos aplicados se evaluaron los comportamientos de susceptibilidad en los modos Zero Field Coling (ZFC) y Field Coling (FC), donde el primero consiste en enfriar el sistema en ausencia de campo magnético, luego se aplica el campo y se hacen las mediciones aumentando la temperatura, mientras en el segundo modo, se mide enfriando en presencia de campo magnético. Los resultados de este proceso se muestran en la figura 4-8.

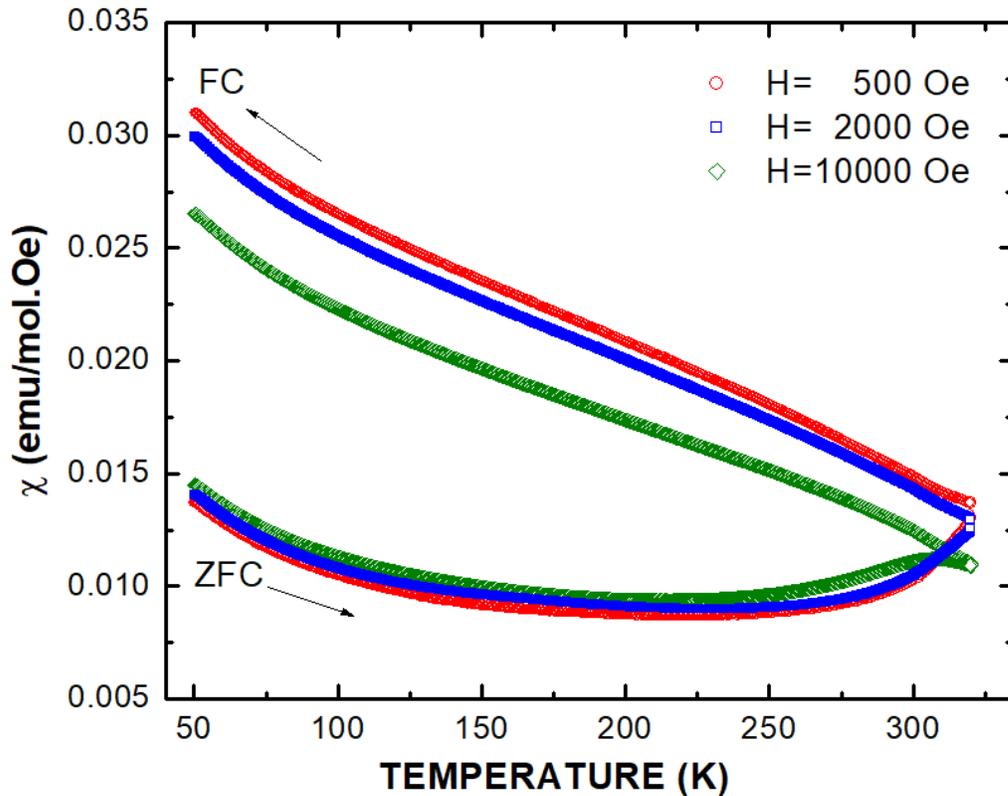


Figura 4-8.: Susceptibilidad magnética como función de la temperatura para la perovskita La_2FeCoO_6 sintetizada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Las curvas de susceptibilidad de la figura 4-8 muestran, en primer lugar, que a la temperatura de $T = 320\text{ K}$ para todas las intensidades de campo magnético aplicadas existe una susceptibilidad finita relacionada con la aparición de órdenes de momentos magnéticos. En segunda instancia, las curvas ZFC y FC muestran trayectorias diferentes, evidenciando de esta forma la existencia de irreversibilidad. En este caso, no fue posible establecer el valor de la temperatura de irreversibilidad debido a que esta se da para valores de temperatura mayores a la temperatura máxima medida en este experimento que fue 320 K , sugiriendo que el tipo de arreglo es ferromagnético. El comportamiento irreversible está determinado por los efectos de desorden que provocan una respuesta tipo vidrio de espín en los momentos magnéticos del sistema a bajas temperaturas. En materiales tipo perovskita, el mayor responsable de la respuesta irreversible es el desorden de los cationes magnéticos en la estructura cristalina, en este caso, los cationes Fe y Co; es decir, la no formación de una superestructura donde los octaedros de FeO_6 y CoO_6 se distribuyen alternativamente a lo largo de los ejes cristalográficos, provoca la ruptura de la correlación entre dominios ferromagnéticos que caracteriza a los materiales ferromagnéticos ordenados, de modo que el ferromagnetismo permanece en el material pero la falta de la correlación entre dominios provoca la diferencia entre las respuestas ZFC y FC en la susceptibilidad magnética [42].

Otro factor que contribuye al carácter irreversible es la anisotropía cristalina causada por la inclinación octaédrica del FeO_6 y CoO_6 en fase a lo largo de la dirección cristalográfica y fuera de fase en las direcciones x y z , lo que provoca el bloqueo de los dominios magnéticos a bajas temperaturas, dificultando la alineación de momentos con el campo aplicado durante el procedimiento ZFC. Al iniciar el modo ZFC a bajas temperaturas, la curva presenta un leve decrecimiento al aumentar la temperatura hasta $T = 200 K$, en donde se aprecia un aumento de la susceptibilidad, presumiblemente hasta el valor de la temperatura de irreversibilidad. Por otro lado, cuando se inicia el procedimiento FC, disminuyendo la temperatura en presencia de un campo externo, la susceptibilidad aumenta, demostrando que el sistema es ferromagnético pero aún quedan dominios por alinear. Al alcanzar el valor mínimo de temperatura de medición ($50 K$), aún no se ha alcanzado la saturación para ninguna de las intensidades de campo aplicadas. Por esta razón, no fue posible determinar el valor del momento magnético efectivo utilizando esta técnica de medición.

Con el propósito de obtener información complementaria respecto al comportamiento magnético del material, se realizaron mediciones sistemáticas de magnetización en función del campo aplicado con valores de temperatura de 25, 50, 100, 200 y 300 K , como se observa en la figura 4-9.

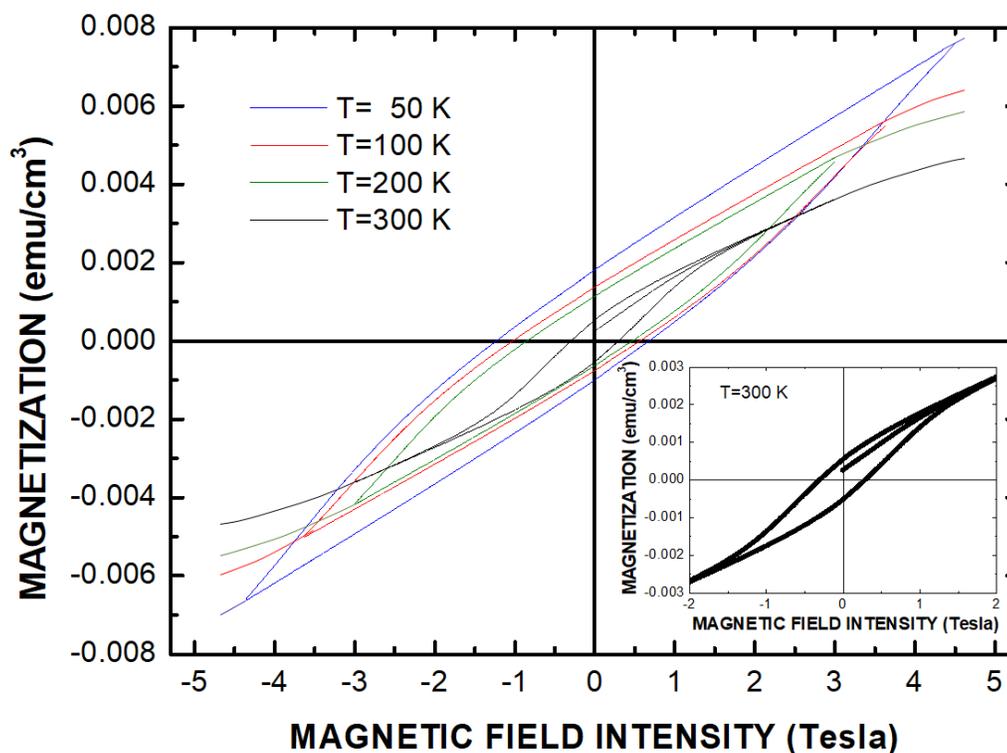


Figura 4-9.: Curvas de histéresis magnética isotérmica para la perovskita doble La_2FeCoO_6 sinterizada a la temperatura de 1000 $^{\circ}C$. El recuadro corresponde a la curva de histéresis obtenida a temperatura ambiente.

Con base en los resultados de susceptibilidad magnética, hay una disminución en el número de dominios magnéticos alineados debido al aumento de la temperatura, lo que ocurre porque el aumento de la entropía disminuye la energía de intercambio efectiva que caracteriza al estado ferromagnético. Por ello, con el aumento de la temperatura, disminuye la magnetización y disminuye el área encerrada en la curva de histéresis, debido a que representa la energía magnética del sistema. Por lo tanto, los parámetros magnéticos característicos cambian proporcionalmente, como se muestra en la tabla 4-5, donde se observa el comportamiento decreciente de los valores del campo coercitivo (HC) y la magnetización remanente (MR).

Temperatura (K)	$H_C(Oe) \pm 5 \text{ Oe}$	$M_R(\text{emu/cm}^3)$ $\pm 0,00005 \text{ emu/cm}^3$
50	7500	0.00175
100	5460	0.00138
200	4550	0.00114
300	3050	0.00052

Tabla 4-5.: Dependencia de la temperatura de los parámetros magnéticos en el material La_2FeCoO_6 .

La información que presenta la tabla 4-5 muestra valores del campo coercitivo mucho mayores que los informados para el material ortoferrita lantánida ($LaFeO_3$) [48] y corresponden aproximadamente a la mitad de los valores de HC para la $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ [49], lo cual indica la fuerte respuesta magnética de la doble perovskita La_2FeCoO_6 incluso a temperatura ambiente como se observa en el recuadro de la figura 4-9. Esta curva de histéresis comienza en un valor de magnetización distinto de cero porque la muestra se magnetizó debido a mediciones a temperaturas más bajas. Como se observa en la tabla 4-5, los valores de magnetización remanente son bajos o moderados para los valores de temperatura evaluados. Bajo la aplicación de intensidades de campo de hasta 47 kOe , no se alcanzó la magnetización de saturación, por lo que se espera que bajo la aplicación de campos mucho más altos, su valor aumente y la curva de histéresis se vuelva más robusta, por lo que los parámetros magnéticos permitirían clasificar el material como ferromagnético duro [42].

4.4. Respuesta eléctrica del material La_2FeCoO_6 .

Con el objetivo de analizar el comportamiento de la respuesta eléctrica del material a temperatura ambiente, se realizaron mediciones de la respuesta I-V en el material La_2FeCoO_6 . El resultado obtenido se muestra en la figura 4-10 para tensiones aplicadas entre -400 V y 400 V .

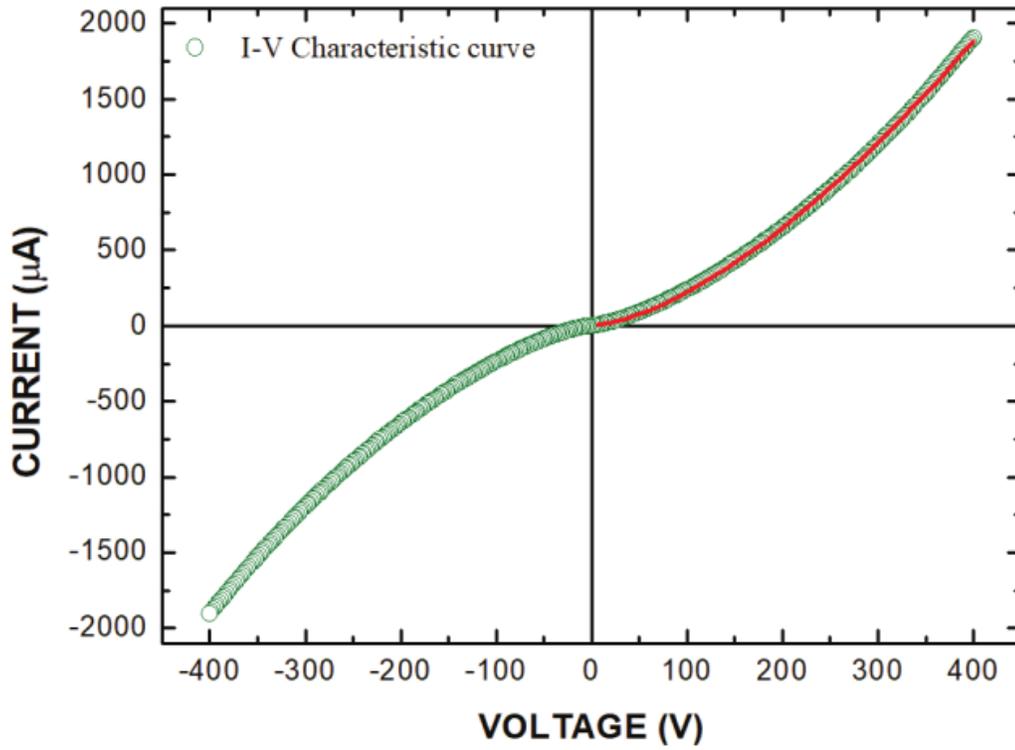


Figura 4-10.: Curva característica I vs V para la perovskita doble La_2FeCoO_6 .

Como se observa en la figura 4-10, el cambio de voltaje provoca una variación no lineal de la corriente en el material, con tendencia a un comportamiento similar al de un varistor [50]. La corriente aumenta siguiendo una ley de potencias al aumentar el voltaje, de tipo $I = I_0 V^\beta$. Inicialmente, el aumento de voltaje induce pequeñas corrientes debido a la aparición de efectos de polarización y mezclas entre respuestas dieléctricas y efectos de relajación de límite granular. Posteriormente, los electrones pasan a través del gap desde la banda de valencia del semiconductor, tendiendo a linealizar el comportamiento de la curva I-V para altos voltajes aplicados. Los valores de la constante y el exponente en la ley de potencia tienden a $I_0 = 0,19 \pm 0,03 \mu A$ y $\beta = 1,53 \pm 0,03$. Aparte de estos criterios, se debe tener en cuenta la respuesta térmica presente que desvía el comportamiento de la respuesta eléctrica de la ley de Ohm. Entonces, es posible observar una potencia de disipación que crece rápidamente con el voltaje ($P \sim V^{\beta+1}$). Dicha disipación se produce por la presencia de barreras de Schottky formadas por fronteras de grano que dan lugar a un comportamiento no lineal de la curva I-V mostrada en la figura 4-10 [51]. Estas barreras están formadas por microuniones donde se aprecia un par de granos como dos diodos Zener consecutivos. Por lo tanto, los límites intergranulares a lo largo del material se comportan como resistencias que producen corrientes como las esperadas en un diodo varistor. Para valores de alto voltaje, la resistencia sigue la tendencia óhmica esperada, pero en este régimen la resistividad disminuye debido a que las contribuciones intragranulares son más relevantes que las intergranulares. Así,

el transporte eléctrico microestructural se puede modelar a través de circuitos eléctricos equivalentes que están relacionados con las corrientes de transporte intra e intergranular dentro del material [52]. Con base en este modelo, la gráfica I-V del varistor tiene la forma de una ley de potencial, como la mencionada anteriormente, donde I_o es una constante libre y β es un coeficiente no lineal, cuyo valor cercano a 3/2 es predicho por las ecuaciones cuasi-hidrodinámicas de semiconductores y se atribuyó a regiones de la muestra con portadores que desaparecen [50, 51]. El carácter de semiconductor ferromagnético establecido a partir de los resultados experimentales está de acuerdo con las predicciones teóricas hechas para el material La_2FeCoO_6 por medio de cálculos de estructura electrónica que se presentarán en el capítulo 6.

5. Cálculos DFT. Programa VASP.

Con el objetivo de comparar los resultados experimentales con los resultados obtenidos desde el punto de vista teórico, se usó para alcanzar este último propósito el código VASP (Paquete de simulación Vienna Ab initio). A continuación se presentan las características de este código, los archivos que se crean y se obtienen durante el proceso y los comandos más importantes para desarrollar los cálculos que se presentarán en el próximo capítulo. La información aquí consignada, se puede encontrar con mayor detalle en las referencias [53, 54].

5.1. Código VASP.

El paquete de simulación Vienna Ab initio (VASP) es un código que permite modelar materiales a escala atómica, permitiendo cálculos de estructura electrónica y dinámica molecular a partir de primeros principios [53, 54]. El código VASP se ha venido desarrollando desde hace más de treinta años, pero desde 1989 ha sido desarrollado por investigadores de la Universidad de Vienna, de allí el origen de sus siglas [54].

El código calcula una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, ya sea dentro de la teoría funcional de la densidad (DFT) resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, o dentro de la aproximación de Hartree-Fock (HF), resolviendo las ecuaciones de Roothaan. Además, se implementan diferentes funcionales híbridos que combinan los dos enfoques anteriormente mencionados [53]. En la figura **5-1** se presenta un diagrama del ciclo autoconsistente que ejecuta el programa para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en el marco de la DFT.

Por otra parte, en VASP, se usan conjuntos de ondas planas para describir orbitales atómicos, la densidad electrónica y el potencial local, mientras que las interacciones entre electrones y los iones se describen mediante pseudopotenciales o el método de ondas proyectadas aumentadas.

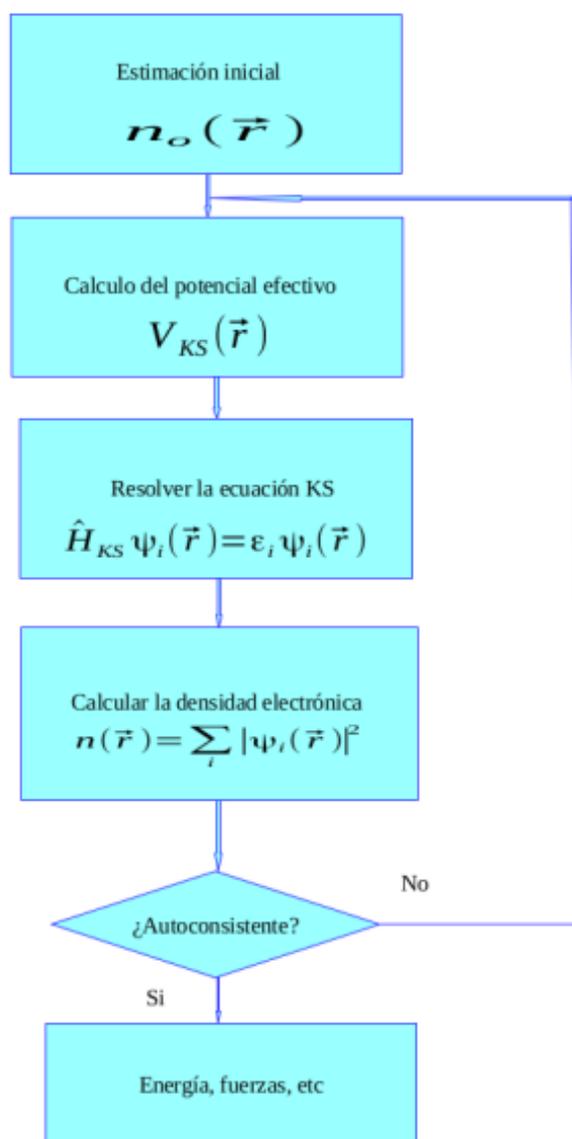


Figura 5-1.: Proceso para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham en el marco de DFT. Tomado de [10].

5.2. Archivos de entrada.

Para realizar los diferentes cálculos, VASP requiere algunos archivos de entrada básicos como los archivos INCAR, POSCAR, POTCAR y KPOINTS. A continuación se explican las tareas que permite ejecutar cada uno de los tipos de archivo mencionados anteriormente.

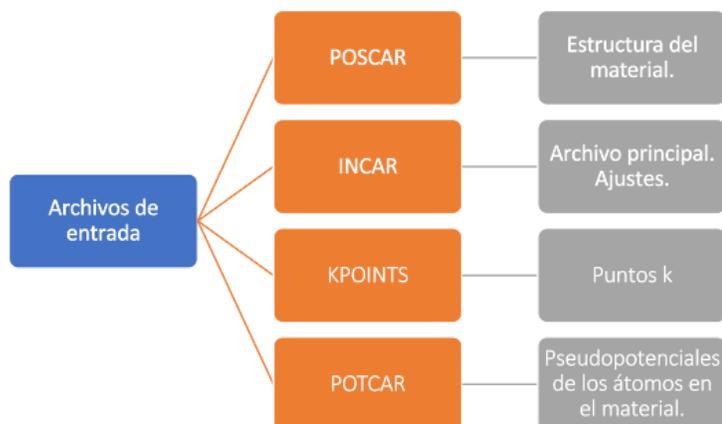


Figura 5-2.: Archivos de entrada en VASP

5.2.1. Archivo INCAR.

El archivo INCAR es un archivo en formato ASCII y es fundamental para el desarrollo de los cálculos en VASP, ya que por medio de este, se indica qué hacer y cómo ejecutar los cálculos [53]. Debido a su importancia, es necesario estar atentos a su configuración porque si hay algún parámetro mal definido, se generan errores y resultados falsos.

En cuanto a su estructura, cada variable se declara con un valor, que puede ser el valor indicado por defecto en el código o el valor que indique quien realiza los cálculos. A continuación se enuncian los parámetros más importantes en este tipo de archivo.

PREC

Esta variable define la precisión del cálculo y puede tomar las definiciones low, medium, high, normal, single, accurate. Para la mayoría de los cálculos, se recomienda el uso del modo normal o accurate.

ISTART

En caso de existir un archivo WAVECAR (funciones de onda iniciales), es posible indicar en el código si se hace lectura o no de este archivo para ejecutar el proceso. Puede tomar los valores 0, 1, 2, 3. Si el valor es 0, indica que empieza el cálculo desde el inicio y por lo tanto no lee el archivo WAVECAR en caso de que exista. El valor de 1 es indicado en caso de realizar cálculos de convergencia para la energía de corte y los casos en los que se presenta variación en el volumen de la celda. Si la variable se define con el valor 2 o 3, se esta indicando la lectura del archivo WAVECAR y a partir de allí continuar con el proceso.

ICHARG

Esta variable le indica a VASP como debe construir la densidad electrónica inicial. Puede tomar valores de 0 al 4, dependiendo de el tipo de archivos que se deben leer previamente para ejecutar el cálculo.

ISPIN

Esta variable describe específicamente la polarización de espín, siendo su valor 1 o 2. El valor 1, indica que no se debe tener en cuenta la polarización del espín y el valor 2, tiene en cuenta esta polarización.

MAGMOM

Se usa para especificar el momento magnético inicial de cada átomo siempre y cuando la variable ICHARG tome valores de 1 o 2. Es una matriz real que facilita mucho el cálculo si no se cuenta con archivos previos como WAVECAR y CHGCAR porque muestra una convergencia más fiable.

LREAL

LREAL determina si los operadores de proyección se evalúan en el espacio real o en el espacio recíproco. Se define de cuatro maneras: FALSE, AUTO, ON o TRUE. En el primer caso, se hace la proyección en el espacio recíproco. AUTO, realiza la proyección en el espacio real con una optimización automática. Por su parte, ON realiza la proyección en el espacio real y vuelve a optimizar los operadores de proyección. Por último, TRUE ejecuta la proyección en el espacio real usando proyectores de un archivo previo.

LDAU

Puede tomar la definición TRUE o FALSE. TRUE permite incluir el potencial de Hubbard en DFT (Teoría funcional de la densidad), mientras que FALSE no lo tiene en cuenta.

LDAUPRINT

Esta variable se habilita si la anterior toma la declaración TRUE. Permite controlar las rutinas DFT+U (Teoría funcional de la densidad+potencial de Hubbard). Puede tomar valores de 0 a 2. El valor de 0 no reporta dicho control en el archivo de salida, mientras que los valores de 1 o 2 permiten la escritura de una matriz de ocupación en el archivo de salida.

LDAUU

Por medio de LDAUU se define una matriz real que describe las interacciones de Coulomb a tener en cuenta en el cálculo.

LDAUJ

Con LDAUJ se define una matriz real que permite tener en cuenta las interacciones de intercambio que se pueden presentar en el sistema que se esté modelando.

LDAUL

LDAUL es una matriz de enteros que permite tener en cuenta el número cuántico azimutal (ℓ).

LPLANE

Este comando permite activar la distribución de datos por plano en el espacio real. Puede definirse como TRUE o FALSE y es útil cuando se trabaja con algún clúster o máquinas en paralelo.

NCORE

NCORE determina la cantidad de núcleos de cómputo que funcionan en un orbital individual. Junto con LPLANE, son comandos útiles para el trabajo con clústers.

LSCALU

Esta variable lógica, que puede definirse como TRUE o FALSE permite activar la descomposición en paralelo en la ortonormalización en las funciones de onda si se usa en conjunto con rutinas scaLAPACK.

NSW

NSW es una variable que se define mediante un número entero y que permite determinar el número máximo de pasos en todas ejecuciones del cálculo.

IBRION

IBRION determina cómo se mueven los iones que conforman el sistema. Por defecto puede tomar los valores de -1 o 0. Otras alternativas son 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8 y 44; la que se elija dependerá del proceso de relajación que se desee ejecutar. En este caso, se usó el valor de 2 que implementa un algoritmo de gradiente conjugado, en donde se minimizan las fuerzas de acuerdo a la configuración definida en el archivo POSCAR.

ISIF

Esta variable permite determinar si se calcula el tensor de tensión y qué grados de libertad principales pueden cambiar en las ejecuciones de relajación y dinámica molecular. Puede tomar valores de 0 a 7 dependiendo de lo que se quiera obtener en el cálculo.

VOSKOWN

Mediante VOSKOWN se puede definir si se usará o no la interpolación Vosko-Wilk-Nusair. Esta interpolación permite mejorar los momentos magnéticos y las energías magnéticas.

AMIX

AMIX es una variable que se define mediante un número real cuya definición dependerá de la definición de ISPIN. Por medio de AMIX se especifica el parámetro de mezcla lineal que facilita el cálculo de los valores propios de la matriz dieléctrica de carga.

BMIX

Variable que se define mediante un número real y permite establecer el vector de onda de corte para el esquema de mezcla de Kerker.

AMIX_MAG

AMIX_MAG es una variable definida mediante un número real y que es un parámetro de mezcla para la densidad de magnetización.

BMIX_MAG

De manera similar a la variable anterior, esta variable definida mediante un número real permite establecer el vector de onda de corte para la densidad de magnetización bajo el esquema de mezcla de Kerker.

NELMIN

NELMIN establece el número de pasos mínimo durante el proceso de auto consistencia. Por defecto, este valor es 2, pero se puede definir según se requiera.

NELM

Esta variable determina el número de pasos máximo en el proceso de auto consistencia. Por lo general, los cálculos presentan convergencia antes de los cuarenta pasos.

ALGO

La variable ALGO permite especificar el algoritmo de minimización electrónica que se usará en el cálculo o definir el tipo de cálculos GW. Se puede definir como normal, veryfast, fast, conjugate, all, damped entre otras.

LCHARG

LCHARG determina si se escriben o no las densidades de carga.

LWAVE

Esta variable lógica permite definir si las funciones de onda se escriben en el archivo WAVECAR al final de cada ejecución.

LVTOT

LVTOT es una variable lógica que indica si se escribe el potencial local en el archivo LOC-POT. El potencial local se determina mediante la suma del potencial iónico, el potencial de Hartree y el potencial de intercambio y correlación. En caso de indicar que se escriba esta densidad local, se expresará en eV .

LORBIT

Mediante este comando es posible indicar si se escriben los archivos PROCAR y PROOUT. El primer archivo contiene la función de onda proyectada de cada orbital, mientras que el segundo archivo contiene los orbitales de Kohn-Sham.

5.2.2. Archivo POSCAR.

En este archivo se describe la información estructural del compuesto en estudio. La información contenida en este archivo puede ser obtenida mediante bases de datos cristalográficas o, como en este caso, de los resultados experimentales realizados con el material de interés. El archivo POSCAR más sencillo, debe contener la información básica de la red, el número de iones de cada especie y la posición de cada uno de ellos. A continuación se explica la estructura básica de este tipo de archivo.

Estructura del archivo POSCAR.

- Descripción del sistema.

La primera línea de este archivo es un comentario que describe el sistema que se va a estudiar; por ejemplo, se puede escribir la red cristalina a la que pertenece (cúbico monoclinico, hexagonal, etc) y la composición química del material.

- Factor de escala y de la red.
En esta parte del archivo se especifica, en primer lugar, el factor de escala y en las siguientes líneas, los vectores que definen la red.
- Número de átomos.
En esta parte, se define la cantidad de átomos de cada uno de los elementos que componen el material de estudio. El orden en el que se especifican estos átomos debe ser la misma que se representa en el archivo POTCAR.
- Posición de los átomos.
Como su nombre lo indica, aquí se especifican las coordenadas de los átomos del compuesto. Se pueden especificar mediante coordenadas fraccionarias o en coordenadas cartesianas.

5.2.3. Archivo POTCAR.

En el archivo POTCAR se definen los potenciales de cada uno de los elementos que componen el material de estudio. Como se indicó en la sección anterior, esta información se debe especificar en el mismo orden en el que se definieron los átomos en el archivo POSCAR. En caso de que el número de átomos que componen el material de interés sea grande, es posible concatenar varios archivos que contengan la información necesaria para ejecutar el cálculo.

Este archivo también puede contener otro tipo de información como la masa, número de electrones de valencia, la energía de la configuración de referencia para la cual se creó el pseudopotencial, entre otras variables. Además, se registra una energía de corte definido por las variables ENMAX y ENMIN en caso de tener más de un elemento químico.

5.2.4. Archivo KPOINTS.

La función principal de este archivo es definir la malla de puntos \mathbf{k} en la zona irreducible de Brillouin, tarea fundamental en muchos de los cálculos de minimización electrónica.

Para la escritura de este tipo de archivo, se pueden usar el sistema de coordenadas fraccionarias o el sistema de coordenadas cartesianas. En el primer caso, los puntos \mathbf{k} son combinaciones lineales de los vectores de la red recíproca.

$$\mathbf{k} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3 \quad (5-1)$$

En cuanto al sistema cartesiano, las coordenadas $x_1 \dots x_3$ corresponde directamente a los puntos \mathbf{k} , teniendo en cuenta que

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a}(x_1, x_2, x_3) \quad (5-2)$$



Figura 5-3.: Archivos de salida en VASP.

- BSEFATBAND: Se muestran los valores propios de BSE utilizados para gráficos de banda ancha.
- CHG: Este archivo contiene la densidad de carga, los vectores de la red y las coordenadas atómicas. Es un archivo útil si se desea una visualización gráfica de alguna de estas variables.
- CHGCAR: Este archivo muestra la misma información del archivo anterior pero se obtiene en caso de contar con un archivo previo de densidad de carga.
- CONTCAR: Este archivo es la actualización en cada ciclo del archivo POSCAR con o

sin movimiento iónico.

- DOSCAR: Se muestra la información de la densidad de estados.
- EIGENVAL: Muestra los valores propios de Kohn-Sham para cada punto k .
- ELFCAR: Contiene la función de localización de electrones.
- IBZKPT: Este archivo contiene las coordenadas y los pesos de los puntos k .
- LOCPOT: Muestra el potencial local total en unidades de eV.
- OSZICAR: Se muestra la información sobre cada paso SCF (Self consistent field) iónico y electrónico.
- OUTCAR: Como se comentó anteriormente, es el archivo de salida principal de VASP.
- PARCGH: Este archivo muestra las densidades de carga parcial.
- PCDAT: Se muestra la función de correlación de pares.
- PROCAR: Muestra la proyección de función de onda.
- PROOUT: Contiene la proyección de función de onda en armónicos esféricos.
- REPORT: Este archivo muestra los resultados de cálculos de dinámica molecular.
- TMPCAR: Aquí se muestran la función de onda y posiciones iónicas del paso iónico anterior.
- WAVECAR: Este es un archivo binario que muestra información como los coeficientes de función de onda, valores propios, etc.
- WAVEDER: Este archivo muestra las derivadas de las funciones de onda con respecto al punto k .
- XDATCAR: Se muestra la configuración iónica para cada paso de salida en simulaciones de dinámica molecular.

6. Resultados y análisis de los cálculos en el marco de la DFT.

En este capítulo se presentan los resultados de los cálculos efectuados para la perovskita La_2FeCoO_6 : optimización de volumen y relajación, densidad de estados (DOS), bandas de energía, calor específico a volumen y presión constante, efecto de la energía térmica y la presión sobre la entropía, la expansión térmica, la temperatura de Debye y el parámetro de Grüneisen.

6.1. Detalles computacionales.

Para el estudio teórico de la perovskita La_2FeCoO_6 se utilizó el código VASP, que se fundamenta en la teoría funcional de la densidad (DFT) y el proyector de onda aumentada (PAW) [55, 56]. Debido a que la aproximación de gradiente generalizado (GGA) no describe completamente los sistemas que contienen los orbitales Fe-3d, Co-3d y La-5d, la energía de intercambio y correlación se evaluó utilizando GGA con la inclusión de correcciones al potencial de Hubbard (GGA+U) [57]. Teniendo en cuenta la característica ferromagnética del material, el valor de U se obtuvo siguiendo el método descrito para este tipo de ordenamiento magnético [58], encontrando, en este caso, potenciales óptimos de $U_{Fe} = 5,3$ eV y $U_{Co} = 3,32$ eV. En todos los cálculos se consideró las configuraciones de espín polarizado. La energía cinética de corte usada en los cálculos fue de 520 eV. Se usaron rejillas de puntos k, donde se verificó la convergencia de las rejillas hasta obtener una precisión energética superior a 1 meV/átomo. Se adoptó la técnica de Methfessel-Paxton [59] con un factor de mezcla de 0,1 eV para llenar los niveles electrónicos. Para estas configuraciones se usaron cuadrículas de $9 \times 9 \times 7$ puntos k. Estas cuadrículas representan 284 puntos k en la zona irreducible de Brillouin. Se usó el método de gradiente conjugado para encontrar posiciones iónicas estables, con un valor de energía de 0,1 meV utilizado como criterio de convergencia para los cálculos de energía total autoconsistente. Los parámetros de red y las coordenadas atómicas se optimizaron manteniendo el grupo de simetría espacial de la estructura cristalina hasta que las fuerzas fueron inferiores a 30 meV/Å y la energía debida a la relajación iónica fuera inferior a 1,0 meV/átomo. Los cálculos se realizaron considerando una estructura cristalina monoclinica con grupo espacial $P2_1/n$ (#14) con base en los resultados experimentales. Para definir los parámetros de la densidad de estados (DOS) se calculó la energía total (E) y la presión externa (P) para diferentes volúmenes (V) que varían alrededor del volumen

de equilibrio (V_0) hasta $\pm 5\%$. El módulo de volumen (B_0) y su derivada de presión (B') se obtuvieron ajustando las curvas de presión en función del volumen a partir de la ecuación de estado de Murnaghan. Finalmente, para el cálculo de las propiedades termofísicas se consideró el modelo cuasi-armónico de Debye [60].

6.2. Características estructurales.

6.2.1. Índice de inestabilidad global y factor de tolerancia.

Uno de los primeros pasos que se ejecutan en el estudio teórico de las perovskitas son sus características estructurales. En este nivel, hay dos parámetros que brindan información sobre la cristalización del material y el grupo espacial al que pertenece. Estos parámetros son el factor de tolerancia de Goldschmidt, que se explicó en el capítulo 2 y el índice de inestabilidad global. Este último se define como la raíz cuadrada de la diferencia entre la suma de valencia del enlace (BVS) y la valencia esperada de los iones presentes en la fórmula estequiométrica [61].

$$G = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\sum S_{ij} - V_i)^2} \quad (6-1)$$

donde N es el número total de átomos presentes en la celda unitaria.

Un valor de G alto indica estructuras tensas pero también las menos probables, por lo que los valores esperados de G son menores de 0,2 uV (unidades de valencia). En el caso de La_2FeCoO_6 , se obtuvo un valor de $G = 0,0041 \ll 0,2$ uV, resultado que corresponde al grupo espacial $P2_1/n$ ya que este es el más estable comparado con otros grupos espaciales más simétricos como el caso de $I2/m$, $I4/m$ y $Fm\bar{3}m$ cuyos valores de G son respectivamente 0,00801, 0,02038 y 0,17784 uV [16].

Por otra parte, el factor de tolerancia de Goldschmidt calculado para la perovskita La_2FeCoO_6 es $\tau = 0,9780$. Con base en la explicación dada en el capítulo 2 respecto a este factor, como el resultado obtenido se encuentra en el intervalo $0,7 < \tau < 1,0$, indica que la estructura perovskita es menos simétrica debido a los efectos de distorsión e inclinación de los octaedros $Fe - O_6$ y $Co - O_6$ [42, 16].

6.2.2. Estabilidad estructural.

Para hallar la estabilidad estructural de la perovskita La_2FeCoO_6 , se realizó un proceso de minimización de la energía con respecto al volumen de la celda unitaria mediante la ecuación de estado de Murnaghan. En este planteamiento, se asume un comportamiento lineal del módulo de compresibilidad de un sólido con respecto a la presión P a temperatura

constante [62].

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V_T} \right) = B_0 + B'_0 P \quad (6-2)$$

En esta ecuación, B_0 representa el módulo de volumen a presión $P = 0$ y B'_0 es la primera derivada del volumen con respecto a P . Al integrar la ecuación anterior a temperatura constante, se obtiene la ecuación de estado para la presión en función del volumen.

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (6-3)$$

Teniendo en cuenta que, a temperatura cero, es posible obtener valores para la energía en función del volumen mediante la expresión

$$P(V) = -\frac{dE}{dV} \quad (6-4)$$

Sustituyendo la ecuación 6-4 en la ecuación 6-3 e integrando este resultado, se obtiene la energía en función del volumen, teniendo en cuenta que B_0 y B'_0 son independientes del volumen.

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + E_0 \quad (6-5)$$

En la expresión 6-5, E_0 es la energía de equilibrio del sistema y V_0 el volumen de equilibrio de la misma.

Para el material La_2FeCoO_6 se realizó el proceso de minimización utilizando la configuración GGA+U, con $U = 5,3$ eV y $J = 0$ eV, debido a que estos valores han mostrado resultados cercanos a los experimentales en perovskitas dobles que contienen Fe y Co en los sitios B y B' [63]. En la figura **6-1** se muestra la minimización de la energía con respecto al volumen de la celda unitaria para la perovskita La_2FeCoO_6 con base en la ecuación de estado de Murnaghan.

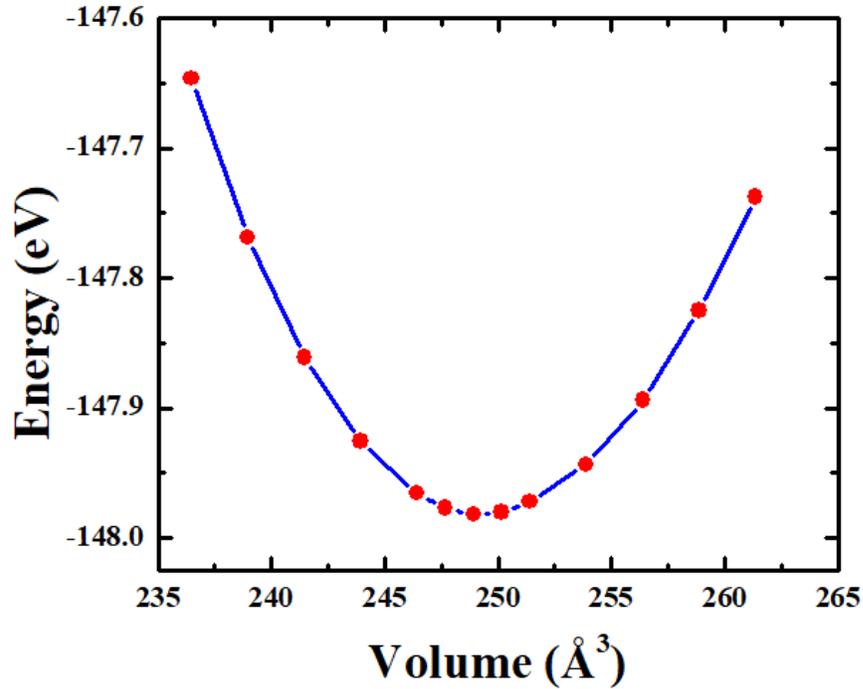


Figura 6-1.: Curva de energía en función del volumen para el material La_2FeCoO_6 .

A partir de la gráfica **6-1**, se obtiene un mínimo de energía de $E_0 = -147,98300$ eV y un volumen de equilibrio de $V_0 = 248,91$ \AA^3 . Con base en este resultado, se obtuvieron los parámetros cristalográficos óptimos, valores que se muestran en la tabla **6-1** comparados con los obtenidos experimentalmente.

	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	β ($^\circ$)
Experimental	5,467	5,506	7,750	90,1215
Teórico	5,602	5,718	7,771	90,1201

Tabla 6-1.: Resultados experimentales y teóricos de los parámetros cristalográficos óptimos para la perovskita La_2FeCoO_6 .

Teniendo en cuenta la tabla anterior, se observa una buena concordancia con los resultados experimentales, evidenciando una contracción de 1,4% y 2,1% en los radios b/a y c/a respectivamente.

6.3. Propiedades electrónicas. Estructura de bandas y densidad de estados.

El estudio de las bandas de energía permiten describir la estructura electrónica del material. Debido a que los átomos están muy próximos, se presentan solapamientos formando bandas continuas de niveles de energía. En todo tipo de material, se distinguen dos tipos de bandas:

- Banda de valencia: Está ocupada por los electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético. Estos electrones reciben el nombre de “electrones de valencia” y son los encargados de formar los diferentes enlaces químicos[10].
- Banda de conducción: Esta banda está ocupada por los electrones que se han separado de sus átomos y que por tanto se pueden mover fácilmente. Estos electrones se denominan “electrones libres” y son los responsables de la conductividad eléctrica del material [10].

Además de lo anterior, en la estructura de bandas se identifica el nivel de Fermi que representa una barrera que divide los estados ocupados de los desocupados. Por debajo de este nivel se hallan las bandas de valencia, mientras que por encima de este se encuentran las bandas de conducción.

Para el cálculo de la estructura de bandas y la densidad de estados se realizaron tres cálculos para cada uno usando el funcional GGA+U con valores diferentes de U, que en este caso fueron $U = 0 \text{ eV}$ que corresponde a GGA sin corrección; $U_{Fe} = 4,0 \text{ eV}$ (con $J = 0,287 \text{ eV}$) que fueron los potenciales usados en el primer informe de este material [45] y $U_{Fe} = 5,3 \text{ eV}$ y $U_{Co} = 3,32 \text{ eV}$ con $J = 0 \text{ eV}$ que han mostrado los mejores contrastes entre los resultados teóricos y experimentales para las perovskitas dobles que contienen *Fe* y *Co* en los sitios *B* y *B'* [63].

El comportamiento eléctrico del material La_2FeCoO_6 se puede visualizar mediante la estructura de bandas mostrada en la figura **6-2**

A partir de la figura **6-2**, se observa en el primer caso un gap de 0,68 eV para la configuración de espín up y 0,25 eV para la configuración de espín down. En promedio, se obtuvo un gap de $E_g = 0,47 \text{ eV}$.

En el segundo caso, se muestra una configuración conductora, mientras que para el espín down se observa un gap de 1,13 eV, mostrando un comportamiento aparentemente semi-metálico.

En cuanto al tercer caso, la configuración de espín up indica un gap de 3,6 eV mientras que para el espín down es 1,10 eV, generando en promedio un gap de $E_g = 2,35 \text{ eV}$. Este último valor es muy cercano al que se ha reportado para las perovskitas dobles que contienen *Fe* y *Co* en las posiciones *B* y *B'* [63].

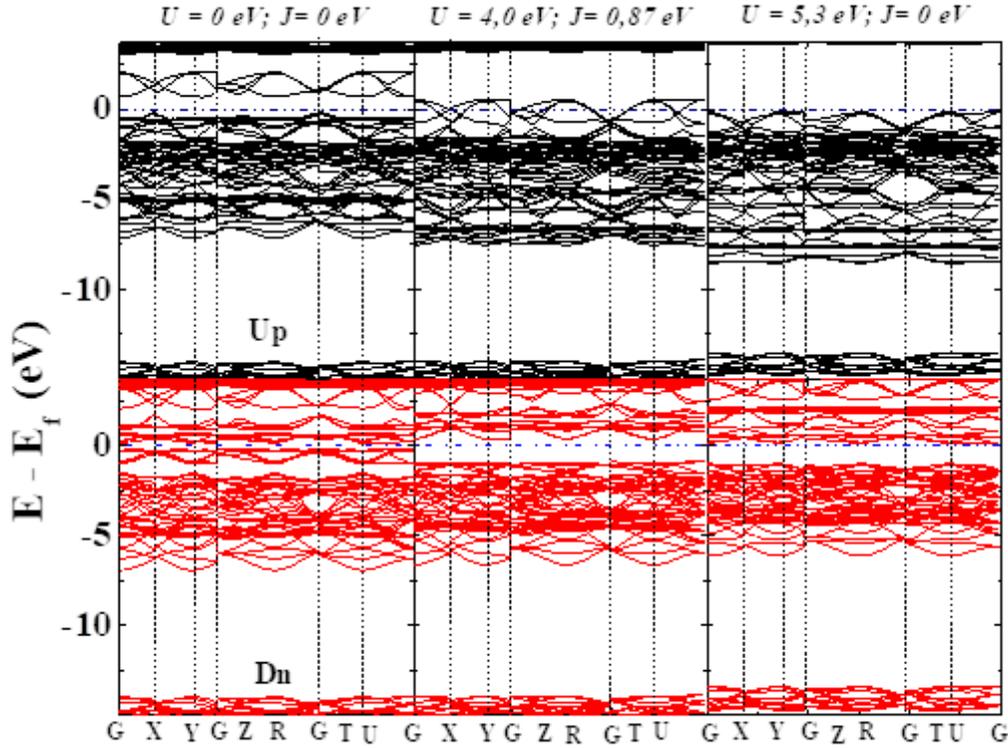


Figura 6-2.: Estructura de bandas para la perovskita La_2FeCoO_6 .

En la tabla 6-2 se resumen los resultados obtenidos a partir de la estructura de bandas.

Potencial usado: GGA+U			
Potencial de Hubbard	Espín up	Espín down	Gap (E_g)
$U_{Fe} = U_{Co} = 0$ eV y $J = 0$ eV	0,68 eV	0,25 eV	0,47 eV
$U_{Fe} = U_{Co} = 4,0$ eV y $J = 0,287$ eV		1,13 eV	
$U_{Fe} = 5,3$ eV, $U_{Co} = 0$ eV y $J = 0$ eV	3,6 eV	1,10 eV	$E_g = 2,35$ eV

Tabla 6-2.: Gap de energía obtenido a partir de la estructura de bandas para la perovskita La_2FeCoO_6 .

Para el cálculo de la densidad de estados (DOS), se usó el mismo potencial de intercambio y correlación (GGA+U) con los valores descritos anteriormente. En la figura 6-3 se muestra la densidad de estados parcial y total para los diferentes potenciales de Hubbard, las configuraciones de espín up y espín down y por último, el nivel de energía de Fermi que en este caso es $E = 0$ eV.

El análisis de carácter magnético muestra que la aplicación de GGA produce un momento

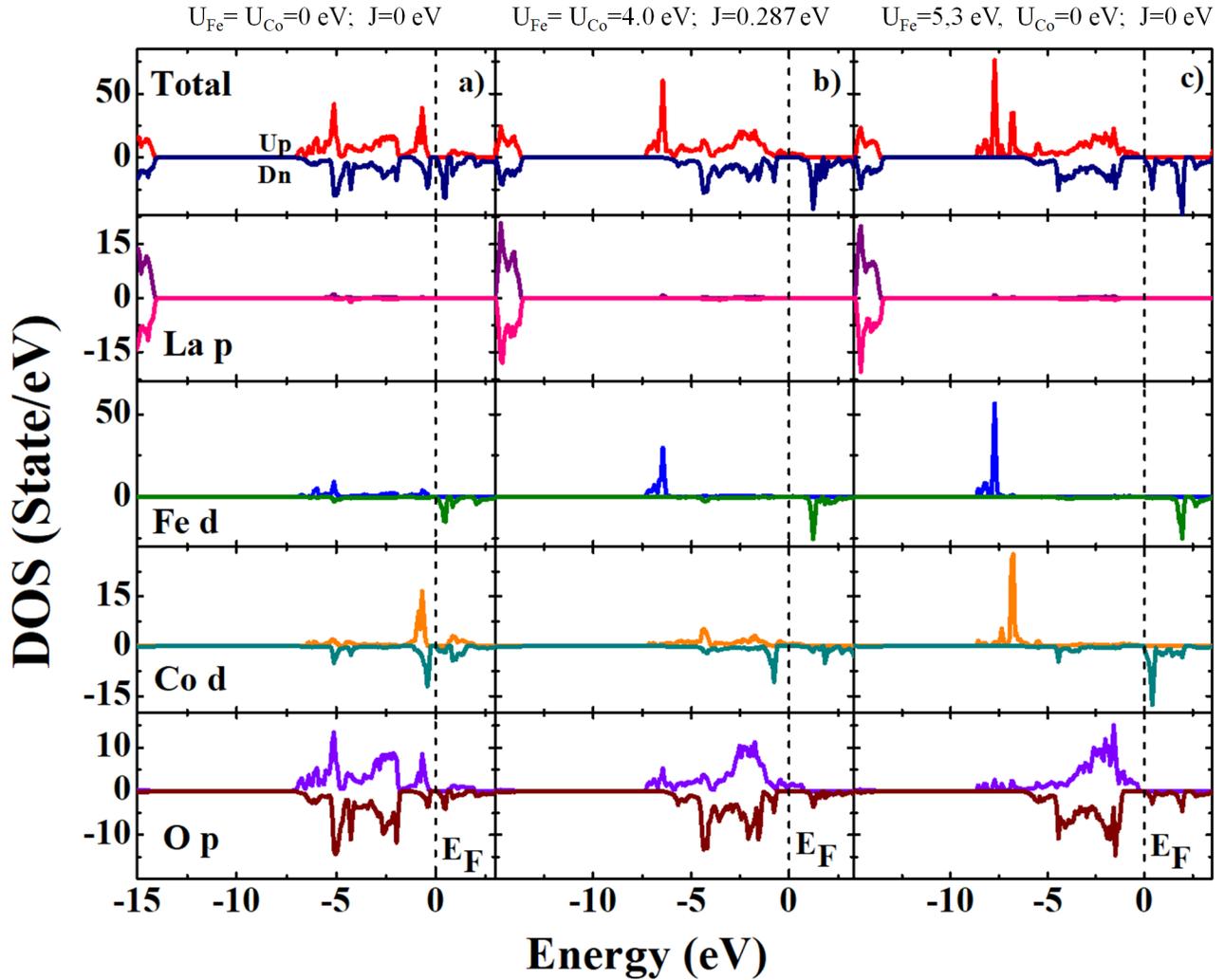


Figura 6-3.: Curvas DOS dependientes de la energía para La_2FeCoO_6 obtenidas por GGA+U.

magnético efectivo de $5,0 \mu_B$, mientras que para GGA+U, con $U_{Fe} = 4,0 \text{ eV}$, es $7,0 \mu_B$ y para $U_{Fe} = 5,3 \text{ eV}$ es $9,0 \mu_B$. El valor esperado de este momento magnético con base en las reglas de Hund es $8,63 \mu_B$ y considerando el carácter ferromagnético del material se podría concluir que el potencial de Hubbard apropiado es $U_{Fe} = 5,3 \text{ eV}$, razón por la cual se usa este resultado en los cálculos.

En la figura **6-3** se observa que los orbitales electrónicos La^{3+} están lejos del nivel de Fermi en la banda de valencia, por lo que no contribuyen a la respuesta ferromagnética semiconductor del material, atribuyendo estas características a las hibridaciones $Fe - O - Co$ en los enlaces octaédricos $Fe - O_6$ y $Co - O_6$.

Con base en los resultados, se puede afirmar que el incremento en el potencial de Hubbard favorece la asimetría entre la densidad de estados para las dos configuraciones de espín,

aumentando así el momento magnético efectivo, que además es magnificado por la correlación ferromagnética establecida entre los momentos magnéticos de los cationes Fe^{2+} y Co^{4+} mediados por los aniones O^{2-} .

En los tres casos estudiados se observó que los orbitales La_{5d} y La_{6s} no contribuyen significativamente a la densidad de estados, así como los orbitales O_{2s} , Fe_{4s} y Co_{4s} , motivo por el cual no se encuentran representados en la densidad de estados.

Además, en la figura 6-3 se observa que el potencial de Hubbard con $U_{Fe} = 5,3$ eV y $U_{Co} = 0$ eV muestra un aumento significativo en las contribuciones de los orbitales Fe_{3d} y Co_{3d} en la configuración de espín up con respecto a otras correcciones de U , mientras que en la configuración de espín down se mantienen aproximadamente constantes. Otro detalle que se observa es el aumento sistemático del gap de energía, con aumento en la hibridación de los orbitales $Fe_{3d} - O_{2p}$ y $Co_{3d} - O_{2p}$, a partir de los cuales se produce una respuesta semiconductor ferromagnética. El mecanismo microscópico que da lugar al comportamiento ferromagnético es del tipo superintercambio entre electrones Fe_{3d}^{2+} de la configuración espín up y los electrones Co_{3d}^{4+} de la configuración espín down mediados por los orbitales O_{2p}^{2-} . La interacción a través de los enlaces π permite un ordenamiento antiferromagnético total, mientras que en los enlaces σ se observa que el ángulo de enlace cumple la condición $90^\circ < \varphi < 180^\circ$ [63] permitiendo el dominio ferromagnético a través de una interacción del tipo Goodenough-Kanamori-Anderson [64] como se muestra en la figura 6-4.

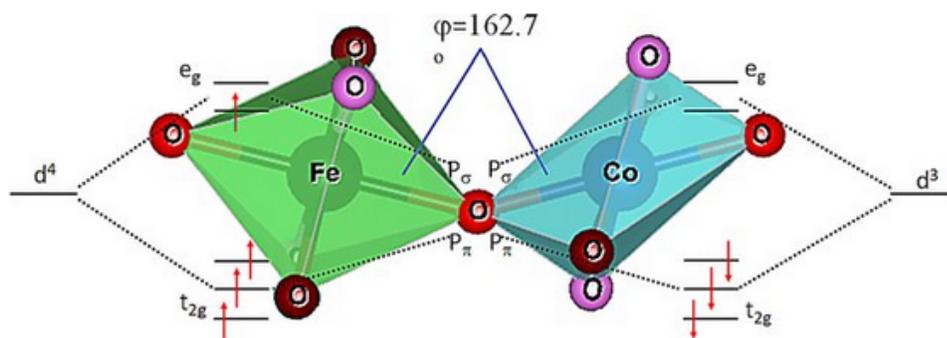


Figura 6-4.: Mecanismo de superintercambio Goodenough-Kanamori-Anderson para el material La_2FeCoO_6

6.4. Propiedades termofísicas.

El estudio de las propiedades termofísicas proporciona información importante para abordar el origen de los comportamientos macroscópicos observados en los materiales [16]. En los últimos años se han estudiado estas propiedades termofísicas en algunas cerámicas de tipo

perovskita [65] pero hasta el momento en que se abordó esta parte de la investigación, no se encontraron referencias en la literatura acerca de las ferrocobaltitas lantánidas.

Teniendo en cuenta la ecuación de estado, dentro del formalismo cuasi-armónico de Debye, se realizó el cálculo del calor específico a volumen y presión constantes en un intervalo de temperaturas de $0\text{ K} < T < 930\text{ K}$ como se muestra en la figura 6-5.

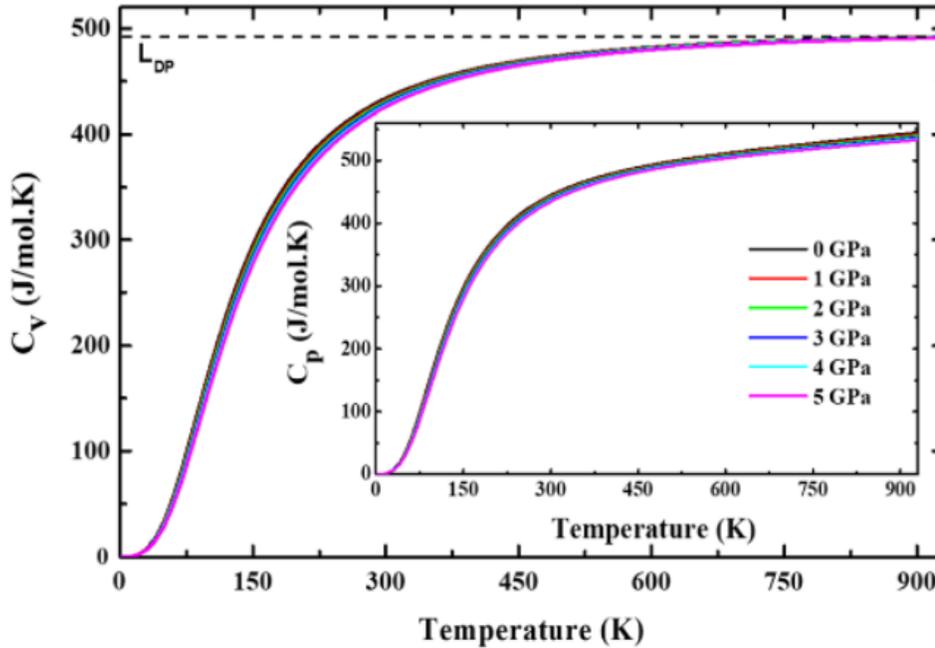


Figura 6-5.: Curva de $C_v(T)$ para la perovskita La_2FeCoO_6 . En el recuadro se encuentra la curva $C_p(T)$.

Para obtener la gráfica mostrada en la figura 6-5 se aplicaron presiones de hasta 5 GPa para las curvas isobáricas del calor específico a volumen constante ($C_v(T)$) y a presión constante ($C_p(T)$). Se aprecia un comportamiento similar para $T < 450\text{ K}$ en todas las presiones externas aplicadas.

Además, para $T > 450\text{ K}$, se muestra una tendencia independiente de la temperatura en las curvas $C_v(T)$, conocido como el límite de Dulong-Petit ($L_{DP} = 491\text{ J/mol K}$). Por otra parte, en las curvas $C_p(T)$ se observa que estas continúan aumentando a medida que T aumenta, alcanzando un valor de $L_{DP} = 545\text{ J/mol K}$ en la temperatura de $T = 930\text{ K}$. Es importante señalar que el límite de Dulong-Petit toma valores bajos en celdas cúbicas ($L_{DP} < 240\text{ J/mol K}$) [66]. Cuando las celdas cristalinas son menos simétricas hay efectos que dan lugar a contribuciones no armónicas a las funciones termodinámicas. Estas contribuciones aumentan con la complejidad de la estructura [67].

La densidad de estados mostrada en la figura 6-3 muestra una contribución muy incipiente al calor específico de los orbitales $La - 5p$, $La - 5d$, $La - 6s$ y el efecto mayoritario de los

orbitales $O-2p$, lo que podría indicar que a altas temperaturas las contribuciones electrónicas podrían superponer las contribuciones fonónicas producidas por las vibraciones en los enlaces catión-oxígeno, como producto de la gran absorción de energía térmica, aumentando así el valor del calor específico.

En cuanto a la curva de entropía $S(T, P)$ como la curva de expansión térmica $\alpha(T, P)$ mostradas en la figura 6-6 indican que el aumento en la energía térmica suministrada genera un aumento significativo tanto en la entropía como en la expansión térmica, debido a que la aleatoriedad en las propiedades físicas intensifica los efectos fonónicos provenientes de las vibraciones en los enlaces intermoleculares. Sin embargo, el efecto de las presiones aplicadas neutraliza parcialmente la actividad vibratoria, por lo que al aumentar la presión externa se produce un desplazamiento sistemático en las curvas de entropía y expansión térmica hacia valores más bajos.

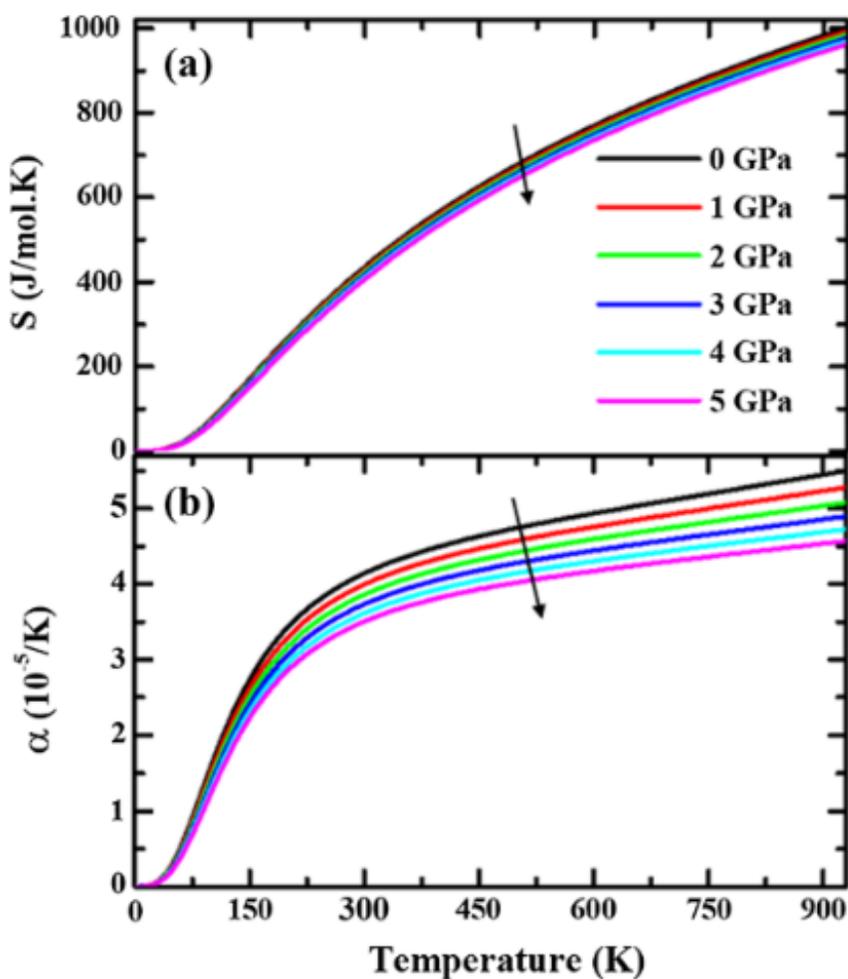


Figura 6-6.: Efecto de la energía térmica y la presión sobre (a) la entropía y (b) la expansión térmica de la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6 .

En la gráfica anterior se observa que para temperaturas $T < 300$ K, las curvas $\alpha(T, P)$ exhiben un crecimiento notorio cuando se incrementa la energía térmica, comportamiento que se espera debido al carácter fuertemente anisotrópico producto de las propiedades elásticas, distorsiones octaédricas que junto con el alargamiento de la celda a lo largo de los ejes cristalográficos, facilitan la ocurrencia de rotaciones en inclinaciones de los octaedros $Fe-O_6$ y $Co-O_6$.

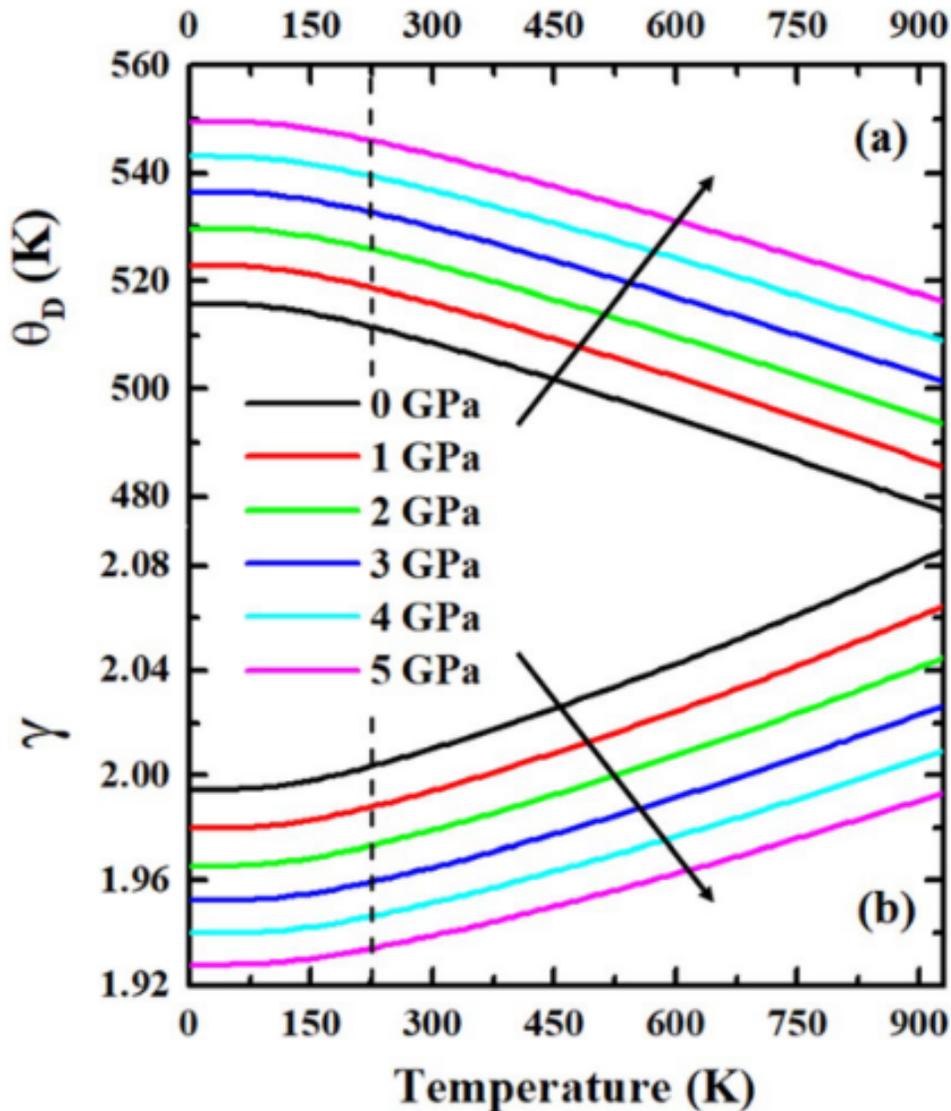


Figura 6-7.: (a) Temperatura de Debye $\theta_D(T, P)$ y (b) parámetro de Grüneisen $\gamma(T, P)$ para la perovskita La_2FeCoO_6

El comportamiento de la temperatura de Debye en función de la temperatura y la presión se evidencian en figura 6-7. En esta gráfica se observa que con el aumento de la presión externa hay un aumento sistemático de las ondas elásticas del sistema que por consiguiente producen

un aumento de $\theta_D(T, P)$. Además, $\theta_D(T, P)$ muestra valores que son equivalentes al 30 % de los observados en las perovskitas dobles con menor simetría cristalina. Este resultado sugiere que la contribución del fonón al calor específico es menor en sistemas con mayor simetría estructural.

Se evidencia un comportamiento no lineal, decreciente y continuo de $\theta_D(T, P)$ con el aumento de la energía térmica para todas las presiones aplicadas en el material [51]. A medida que se aumenta la presión, la frecuencia de vibración de los enlaces catión-oxígeno en toda la estructura también aumenta. Además, el aumento de la temperatura expande las celdas cristalinas causando un incremento en la longitud. La forma de la onda de estas vibraciones, generan una disminución en las frecuencias de vibración, como se aprecia en la figura **6-7** parte (a). Por último, en la misma figura, en la parte (b) se muestra el decrecimiento en el parámetro de Grüneisen $\gamma(T, P)$ con el aumento de la presión aplicada y el crecimiento de este mismo parámetro con el aumento de la energía térmica, lo cual se puede explicar por las variaciones en la frecuencia de vibración de la red cristalina porque $\gamma(T, P)$ se calcula por medio de la derivada logarítmica de $\theta_D(T, P)$ con respecto al volumen [66, 60].

7. Conclusiones y recomendaciones.

7.1. Conclusiones.

La perovskita La_2FeCoO_6 fue producida mediante el método modificado de Pechini. Se obtuvo ocho muestras, que fueron sometidas a procesos de sinterización por una hora a las temperaturas de 500 , 550, 600, 650, 700, 800, 900 y 1000 °C.

Las ocho muestras fueron sometidas a la técnica de difracción de rayos X y se observó que a temperaturas cercanas a $T = 1000$ °C se obtiene una fase monocristalina.

Con el aumento de temperatura se observó una disminución en el ancho de los picos del difractograma, lo que indica un aumento en el tamaño del cristalito. El tamaño de los cristalitos fueron determinados mediante la ecuación de Scherrer, obteniendo el mayor tamaño de cristalito en la muestra sometida a $T = 1000$ °C. En este caso, el tamaño de cristalito fue $60,8 \pm 0,1$ nm.

Para la muestra sometida a la temperatura $T = 1000$ °C se implementó la técnica de rayos X para generar un difractograma, el cual fue tratado mediante refinamiento Rietveld para identificar los picos característicos de la ferrocobaltita lantánida La_2FeCoO_6 . Gracias a esta información, se clasificó a esta perovskita como una estructura monoclinica, con grupo espacial $P2_1/n$ (#14). Los parámetros de red obtenidos fueron $a = 5,4672 \pm 0,0001$ Å, $b = 5,5058 \pm 0,0001$ Å y $c = 7,7503 \pm 0,0001$ Å, con un ángulo monoclinico de $\beta = 90,1215 \pm 0,0001^\circ$. El χ^2 del refinamiento fue 1,251 y el $F^2 = 4,21$ %, indicando una alta confiabilidad en el proceso y cuyo resultado muestra una buena correspondencia entre el difractograma experimental y el difractograma teórico.

Con base en los datos obtenidos experimentalmente, se observa una distorsión de la estructura cristalina producto de la diferencia en las distancias interatómicas de los cationes Fe y Co con respecto a los aniones O(1), O(2) y O(3) y la aparición de ángulos diferentes de 180° en los enlaces $Fe - O - Co$. Además, el factor de tolerancia en este caso es $\tau = 0,9780 \pm 0,0002$ confirmando con este valor la distorsión descrita anteriormente.

La caracterización morfológica de esta perovskita fue estudiada mediante las técnicas SEM y AFM. Mediante las imágenes obtenidas se evidenció una superficie granular, con tamaños

de grano de 177 ± 25 nm con la técnica SEM y 188 ± 19 nm con la técnica AFM. Entre estos resultados hay un 94 % de concordancia.

Se realizó el análisis semicuantitativo de la composición del material. El resultado obtenido se evidenció mediante un espectro EDX que reveló que el material producido contiene 98 % de la composición esperada a partir de su fórmula estequiométrica.

En cuanto al análisis magnético, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo la aplicación de campos magnéticos de 500, 2000 y 10000 Oe. Para los tres campos aplicados se evaluaron los comportamientos de susceptibilidad en los modos Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC). A partir de las curvas obtenidas se observa que a la temperatura de $T = 320$ K para todas las intensidades de campo magnético aplicadas existe una susceptibilidad finita relacionada con la aparición de órdenes de momentos magnéticos. Adicionalmente, las curvas ZFC y FC muestran trayectorias diferentes, evidenciando de esta forma la existencia de irreversibilidad. En este caso, no fue posible establecer el valor de la temperatura de irreversibilidad debido a que esta se da para valores de temperatura mayores a la temperatura máxima medida en este experimento, ($T=320$ K) sugiriendo que el tipo de arreglo es ferromagnético.

Con el fin de complementar el estudio magnético de la La_2FeCoO_6 se realizaron mediciones sistemáticas de magnetización en función del campo aplicado con valores de temperatura de 25, 50, 100, 200 y 300 K. Se observa que con el aumento de la temperatura, disminuye la magnetización y disminuye el área encerrada en las curvas de histéresis; por lo tanto, se observa un comportamiento decreciente en los valores del campo coercitivo (H_C) y la magnetización remanente (M_R). Los valores de magnetización remanente son bajos para los valores de temperatura evaluados, pero se espera que bajo la aplicación de campos mucho más altos, su valor aumente y la curva de histéresis se vuelva más robusta, por lo que los parámetros magnéticos permitirían clasificar el material como ferromagnético duro.

Se realizaron mediciones de la respuesta I-V en el material La_2FeCoO_6 bajo la aplicación de tensiones entre -400 V y 400 V. Se observa que el cambio de voltaje provoca una variación no lineal de la corriente en el material, con tendencia a un comportamiento similar al de un varistor. Siguiendo la ley de potencias, se determinó el valor de la constante y el exponente, siendo en este caso $I_0 = 0,19 \mu A$ y $\beta = 1,53$.

Las propiedades electrónicas y termofísicas de la perovskita La_2FeCoO_6 fueron estudiadas mediante cálculos ejecutados con el código VASP, considerando el grupo espacial $P2_1/n$ (#14) reportado experimentalmente.

Los procesos de minimización de energía muestran unos parámetros estructurales de $a =$

5,602 Å, $b = 5,718$ Å, $c = 7,750$ Å y $\beta = 90,1201^\circ$, valores que concuerdan en un 97% con los valores reportados experimentalmente.

La estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos mostraron un comportamiento semiconductor en el material, con un gap de $E_g = 2,35$ eV. Las gráficas obtenidas en esta investigación revelan que el comportamiento electrónico de esta perovskita se debe principalmente a las contribuciones de los orbitales O-2p en la banda de valencia y su hibridación con Co-3d y Fe-3d, demostrando que las propiedades relevantes de este material dependen esencialmente de los enlaces en los octaedros $Fe - O_6$ y $Co - O_6$.

Se realizaron cálculos del momento magnético efectivo usando GGA+U, con valores de U sugeridos en la literatura. Se observó que el mejor resultado se obtiene cuando $U_{Fe} = 5,3$ eV, obteniendo con este valor un momento magnético de $9,0 \mu_B$. Además, la respuesta ferromagnética del material se atribuye a los mecanismos de superintercambio entre los espines $Fe^{2+} - e_g$ y los espines $Co^{4+} - t_{2g}$ mediados por los estados electrónicos $O - 2p$.

En cuanto a las propiedades termofísicas, se evidenció una tendencia rápida del calor específico hasta el límite de Dulong-Petit de 491 J/mol K. Comparando este resultado con los informes para perovskitas de otros grupos espaciales, se observa que los valores más bajos se obtienen en sistemas estructuralmente simétricos.

Al aumentar la temperatura, la energía térmica aumenta el efecto de las vibraciones en los enlaces octaédricos de la perovskita, aumentando la entropía y la expansión térmica del material. Dicha situación se corrobora por el crecimiento del parámetro de Grüneisen, como efecto sobre el volumen de la celda cristalina que se da en respuesta al mecanismo fonónico provocado por el aumento de temperatura del sistema.

7.2. Recomendaciones.

Además de las características estudiadas en esta investigación, se sugiere medir el gap del material de forma experimental, mediante la técnica de reflectancia difusa.

La caracterización de la perovskita La_2FeCoO_6 se realizó a partir de la muestra sometida a la temperatura de $1000^\circ C$, sería interesante analizar otras muestras sometidas a diferentes temperaturas para observar el comportamiento de las variables estudiadas en esta investigación en dichas muestras.

A. Anexo A: Archivos de entrada usados para los cálculos con el código VASP

- Archivo INCAR
#= General Settings =#
PREC = ACC
ISTART = 0
ICHARG = 2
ISPIN = 2
MAGMOM = 4*0.0000 4*5.0000 12*0.0000
LREAL= Auto

#= LDA+U Fields =#
LDAU = .TRUE.
LDAUPRINT = 1
LDAUU = 0.0 4.0 3.3 0.0
LDAUJ = 0 0 0 0
LDAUL = -1 2 2 -1

#= Parallelization =# LPLANE = .TRUE.
NCORE = 4
LSCALU = .FALSE.

#= Ionic Relaxation Settings = #
NSW = 99
IBRION = 2
ISIF = 3
VOSKOWN = 1
AMIX = 0.2
BMIX = 0.0001
AMIX_MAG = 0.8
BMIX_MAG = 0.0001

```
#= Electronic Relaxation Settings = #  
NELMIN = 5  
NELM = 100  
ALGO = Fast
```

```
#= Write flags =#  
LCHARG = .TRUE.  
LWAVE = .TRUE.  
LVTOT = .FALSE.  
LORBIT = 11
```

■ Archivo KPOINTS

```
La2FeCoO6 1x1x1  
0  
Monkhorst pack  
7 7 5  
0.0 0.0 0.0
```

■ Archivo POSCAR

```
Monoclinic:La2FeCoO6 1x1x1  
1.0  
5.4671998024 0.0000000000 0.0000000000  
0.0000000000 5.5057997704 0.0000000000  
-0.0164348243 0.0000000000 7.7502825052  
La Fe Co O  
4 2 2 12  
Selective dynamics  
Direct  
0.000000000 0.000000000 0.250000000 T T T  
0.000000000 0.000000000 0.750000000 T T T  
0.500000000 0.500000000 0.250000000 T T T  
0.500000000 0.500000000 0.750000000 T T T  
0.000000000 0.500000000 0.000000000 T T T  
0.500000000 0.000000000 0.500000000 T T T  
0.500000000 0.000000000 0.000000000 T T T  
0.000000000 0.500000000 0.500000000 T T T  
0.280099988 0.261200011 0.027000001 T T T  
0.719900012 0.738799989 0.972999990 T T T
```

0.219900012 0.761200011 0.472999990 T T T
0.780099988 0.238799989 0.527000010 T T T
0.231099993 0.780300021 0.027000001 T T T
0.768900037 0.219699979 0.972999990 T T T
0.268900007 0.280300021 0.472999990 T T T
0.731099963 0.719699979 0.527000010 T T T
0.382099986 0.994000018 0.025000000 T T T
0.617900014 0.006000000 0.975000024 T T T
0.117900014 0.493999988 0.474999994 T T T
0.882099986 0.505999982 0.524999976 T T T

Bibliografía

- [1] Sami Vasala and Maarit Karppinen. $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(1):1–36, 2015.
- [2] Diana Aljure. Análisis estructural y electrónico de la perovskita doble compleja de $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [3] William Callister. *Materials Science and Engineering, 7th ed.* John Wiley Sons, Inc., New York, 2007.
- [4] Brian Mitchell. *An introduction to materials engineering and science.* John Wiley Sons, INC., New Jersey, 2004.
- [5] M Ermrich and D Opper. *XRD for the analyst Getting acquainted with the principles.* PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands, 2013.
- [6] Randirley Beltrán Rodríguez. Síntesis y estudio del acoplamiento cristalográfico y estabilidad química en compósitos $\text{Sr}_2\text{HoNbO}_6 / \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - \delta$. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2015.
- [7] <https://www.scimed.co.uk/education/sem-scanning-electron-microscopy/>. A Brief Introduction to SEM (Scanning Electron Microscopy), 2022 (accedido Febrero, 2022).
- [8] Wikipedia contributors. Scanning electron microscope — Wikipedia, the free encyclopedia, 2023. [Online; accessed 8-April-2023].
- [9] Jesús Pino. Estudio nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédica. Jan 2008.
- [10] Karen Muñoz. Caracterización electrónica y estructural de heteroestructuras de Van der Waals compuestas por grafeno y MoS_2 . Master's thesis, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, 2016.
- [11] Javier Dofour. El salto cuántico a la fama de las perovskitas., 2015 (accedido Octubre, 2019).
- [12] Nevena Marinova, Silvia Valero, and Juan Delgado. Organic and Perovskite Solar Cells: Working Principles, Materials and Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 488, Nov 2016.

- [13] Maggio P. Pechini. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, Jul 1967.
- [14] Angela Raba, Diego Suarez-Ballesteros, José Martínez-Zambrano, Hugo Rojas, and Miryam Rincón-Joya. Pechini method used in the obtention of semiconductor nanoparticles based niobium. *DYNA*, 82:52–58, Feb 2015.
- [15] J. A. Cuervo Farfán, J. P. Benavides Lara, C. A. Parra Vargas, D. A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas. Structural Characteristics and Electric and Magnetic Features of the $Nd_{2,68}Sr_{1,32}Mn_{1,2}Ti_{1,32}Fe_{1,48}O_{12}$ Ferromagnetic Semiconductor. *Journal of Low Temperature Physics*, Sep 2020.
- [16] Crispulo Deluque, Karen Muñoz, Jairo Rodríguez, David Landínez, and Jairo Roa. Superexchange Ferromagnetic Coupling and Thermodynamic Features of the La_2FeCoO_6 Semiconductor. *Journal of Low Temperature Physics*, 206:269–280, 2022.
- [17] J. Roa-Rojas, C. E. Deluque Toro, A. V. Gil Rebaza, X. A. Velásquez Moya, and D. A. Landínez Téllez. *Spintronic Properties in Complex Perovskites: A Concordance Between Experiments and Ab-Initio Calculations*, pages 183–207. Springer International Publishing, Cham, 2022.
- [18] L C Garrido, C E Deluque Toro, I Díaz, D A Landínez Téllez, and J Roa-Rojas. First-principles calculations to investigate elastic, electronic and thermophysical properties of the $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$ ferromagnetic semiconductor. *Semiconductor Science and Technology*, 36(9):095015, Aug 2021.
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**:B864–B871, 1964.
- [20] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **140**:A1133–A1138, 1965.
- [21] Camilo Espejo. *Funcionales de Van der Waals en ABINIT: Implementación y aplicaciones*. PhD thesis, Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, 2012.
- [22] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253–1266, Oct 1999.
- [23] Jörg Neugebauer and Tilmann Hickel. Density functional theory in materials science. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 3(5):438–448, Sep 2013.
- [24] Martin Richard M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Apr 2004.

- [25] D. R. Hamann. H_2O hydrogen bonding in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 55:R10157–R10160, Apr 1997.
- [26] Lucangelo Dimesso. *Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications*, pages 1–22. Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [27] M. A. Vargas and Y. Franco. TiO_2 sintetizado por el método de precursor polimérico (Pechini): estructura de la resina intermedia.
- [28] Dr. Vadivel Murugan Arumugam, S. Navale, and Vadlakonda Ravi. Preparation of nanocrystalline ferroelectric $BaBi_4Ti_4O_{15}$ by Pechini method. *Materials Letters - MATER LETT*, 60:1023–1025, Apr 2006.
- [29] Abdul Majid, Jim Tunney, Steve Argue, Dashan Wang, Mike Post, and Jim Margeson. Preparation of $SrFeO_{2.85}$ perovskite using a citric acid assisted Pechini-type method. *Journal of Alloys and Compounds*, 398(1-2):48–54, 2005.
- [30] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté, 1995.
- [31] B.D. Cullity. *Elements of X ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1956.
- [32] Susana Petrick Casagrane and Ronald Castillo Blanco. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Universidad Nacional de Ingeniería*, 2005.
- [33] Gonzalo Martínez Lozano. Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo hidrotalcita de cobalto. Master's thesis, Instituto Politécnico Nacional-México, 2007.
- [34] María Luisa Ramón Gracia. Introducción al Método Rietveld. *Universidad Nacional Autónoma de México*, 2007.
- [35] 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.
- [36] K. M. Ginell, C. Horn, R. B. Von Dreele, and B. H. Toby. Materials for learning use of GSAS-II. *Powder Diffraction*, 34(2):184–188, 2019.
- [37] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, and J. Jaafar. Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In Nidal Hilal, Ahmad Fauzi Ismail, Takeshi Matsuura, and Darren Oatley-Radcliffe, editors, *Membrane Characterization*, pages 161–179. Elsevier, 2017.

- [38] Braga P.C Ricci D. How the atomic force microscope works. *Atomic Force Microscopy. Methods in Molecular Biology*, 242:3–12, Jan 2004.
- [39] <https://parksystems.com/products/small-sample-afm/park-nx10/overview>. Park system Nx10 atomic force microscope (AFM), 2020 (accedido Junio, 2020).
- [40] Simon Foner. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7):548–557, 1959.
- [41] Freddy P. Guachún and Victor J. Raposo. Diseño y calibración de un magnetómetro de muestra vibrante: Caracterización de materiales magnéticos. *Momento*, pages 45 – 62, Jun 2018.
- [42] J. A. Jaramillo Palacio, K. A. Muñoz Pulido, J. Arbey Rodríguez, D. A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas. Electric, magnetic and microstructural features of the La_2CoFeO_6 lanthanide ferrocobaltite obtained by the modified Pechini route. *Journal of Advanced Dielectrics*, 11(03):2140003, 2021.
- [43] Muhammad Rizwan Saleem, Liang Fang, Haibo Ruan, F. Wu, Q. L. Huang, C. L. Xu, and Chunyang Kong. Effect of zinc acetate concentration on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by Sol-Gel method. *International Journal of Physical Sciences*, 7:2971–2979, 2012.
- [44] B. Rajesh Kumar and B. Hymavathi. X-ray peak profile analysis of solid-state sintered alumina doped zinc oxide ceramics by Williamson–Hall and size-strain plot methods. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5(2):94–103, 2017.
- [45] Huei-Ru Fuh, Ke-Chuan Weng, Ching-Ray Chang, and Yin-Kuo Wang. Electronic structure of ferromagnetic semiconductor material on the monoclinic and rhombohedral ordered double perovskites La_2FeCoO_6 . *Journal of Applied Physics*, 117(17):17B902, 2015.
- [46] Wondratschek. W. *Special topics on space groups, International Tables for Crystallography*, volume A. International Union of Crystallography, 2006.
- [47] Caroline A Schneider, Wayne S Rasband, and Kevin W Eliceiri. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*, 9(7):671–675, 2012.
- [48] E.C. Aguiar, M.A. Ramirez, J.A. Cortes, L.S. Rocha, E. Borsari, and A.Z. Simões. Magnetoelectric coupling of $LaFeO_3/BiFeO_3$ heterostructures. *Ceramics International*, 41(10, Part A):13126–13134, 2015.
- [49] Qingrong Yao, Chuang Tian, Zhao Lu, Jiang Wang, Huai ying Zhou, and Guang hui Rao. Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in Bi -doped $LaFeO_3$ nanocrystalline ceramics. *Ceramics International*, 46:20472–20476, 2020.

- [50] Jorlandio F Felix, EF da Silva, Elder A de Vasconcelos, and Walter M de Azevedo. Tailoring the electrical properties of ZnO /polyaniline heterostructures for device applications. *Journal of the Korean Physical Society*, 58(5):1256–1260, 2011.
- [51] Javier A Cuervo Farfán, Crispulo E Deluque Toro, Carlos A Parra Vargas, David A Landínez Téllez, and Jairo Roa-Rojas. Experimental and theoretical determination of physical properties of $Sm_2Bi_2Fe_4O_{12}$ ferromagnetic semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(42):14925–14938, 2020.
- [52] Agnes Vojta, Qingzhe Wen, and David R Clarke. Influence of microstructural disorder on the current transport behavior of varistor ceramics. *Computational materials science*, 6(1):51–62, 1996.
- [53] <https://www.vasp.at/>. The Vienna Ab initio Simulation Package: atomic scale materials modelling from first principles., 2022 (accedido noviembre, 2022).
- [54] Wikipedia contributors. Vienna ab initio simulation package — Wikipedia, the free encyclopedia, 2022. [Online; accessed 25-october-2022].
- [55] J. P. Perdew, E. R. McMullen, and Alex Zunger. Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: A simple analytic model and a challenge. *Phys. Rev. A*, 23:2785–2789, Jun 1981.
- [56] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15–50, 1996.
- [57] Paul Guss, Michael E Foster, Bryan M Wong, F Patrick Doty, Kanai Shah, Michael R Squillante, Urmila Shirwadkar, Rastgo Hawrami, Joshua Tower, and Ding Yuan. Results for aliovalent doping of $CeBr_3$ with Ca^{2+} . *Journal of Applied Physics*, 115(3):034908, 2014.
- [58] AI Liechtenstein, Vladimir I Anisimov, and Jan Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Physical Review B*, 52(8):R5467, 1995.
- [59] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, 40:3616–3621, Aug 1989.
- [60] Crispulo Enrique Deluque-Toro, David A. Landínez-Téllez, and Jairo Roa-Rojas. Análisis ab-initio de las propiedades magnéticas, estructurales, electrónicas y termodinámicas de la manganita Ba_2TiMnO_6 . *DYNA*, 85(205):27–36, Apr. 2018.

- [61] Patrick M. Lufaso, Michael W. and Woodward. *Using Bond Valences to Model the Structures of Ternary and Quaternary Oxides*, pages 59–90. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [62] F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9):244–247, 1944.
- [63] Estrada Contreras V.R, Alarcón Suesca C.E, Deluque Toro C.E, Landínez Téllez D.A, and Roa Rojas J. Crystalline, ferromagnetic-semiconductor and electronic features of the terbium-based cobalt-ferrite Tb_2FeCoO_6 . *Ceramics International*, 47(10):14408–14417, 2021.
- [64] Yuji Naruse and Atsushi Takamori. Orbital phase perspective of goodenough-kanamori-anderson rules (gka rules) in superexchange interaction. *ChemRxiv*, 2020.
- [65] C.E. Alarcón-Suesca, C.E. Deluque Toro, A.V. Gil Rebaza, D.A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas. Ab-initio studies of electronic, structural and thermophysical properties of the Sr_2TiMoO_6 double perovskite. *Journal of Alloys and Compounds*, 771:1080–1089, 2019.
- [66] Deluque Toro C.E, A.S Mosquera Polo, A.V Gil Rebaza, Landínez Téllez D.A, and Roa Rojas J. Ab Initio Study of the Electronic Structure, Elastic Properties, Magnetic Feature and Thermodynamic Properties of the Ba_2NiMoO_6 Material. *J Low Temp Phys*, 192:265–285, 2018.
- [67] E I Andritsos, E Zarkadoula, A E Phillips, M T Dove, C J Walker, V V Brazhkin, and K Trachenko. The heat capacity of matter beyond the dulong–petit value. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(23):235401, May 2013.