



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

COORDINACIÓN GENERAL ACADÉMICA

Coordinación de Bibliotecas

Biblioteca Digital

La presente tesis es publicada a texto completo en virtud de que el autor ha dado su autorización por escrito para la incorporación del documento a la Biblioteca Digital y al Repositorio Institucional de la Universidad de Guadalajara, esto sin sufrir menoscabo sobre sus derechos como autor de la obra y los usos que posteriormente quiera darle a la misma.

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS



DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL GARNET
 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA

ING. MARIO ULISES GONZÁLEZ RIVAS

DIRECTOR DE TESIS

DR. MARCO LEOPOLDO GARCÍA GUADERRAMA

CO-DIRECTORA DE TESIS

DRA. MARÍA ELENA FUENTES MONTERO

GUADALAJARA, JALISCO. MAYO DE 2021



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS

SECRETARÍA ACADÉMICA

COORDINACIÓN DE PROGRAMAS DOCENTES

CUCEI/CPDOC/0427/2020

Ing. Mario Ulises González Rivas
Presente

Por medio de la presente me permito comunicarle que fue aceptado por la Junta Académica correspondiente, el tema de tesis solicitado a esta Coordinación el día 13 de marzo de 2020, bajo el título:

“Determinación de la estructura cristalina del garnet $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ”

mismo que usted desarrollará, con objeto de dar lugar a los trámites conducentes a la obtención de grado de:

Maestro en Ciencia de Materiales

Así mismo le comunico que para el desarrollo de la citada tesis le ha sido designado como **Director** al **Dr. Marco Leopoldo García Guaderrama** y como **Co-Directora** a la **Dra. María Elena Fuentes Montero**.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente

“Piensa y Trabaja”

“Año de la Transición Energética en la Universidad de Guadalajara”

Guadalajara, Jal., 13 de marzo de 2020

Dr. Luis Guillermo Guerrero Ramírez
Coordinador de Programas Docentes

CENTRO UNIVERSITARIO DE
CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
COORDINACIÓN
DE PROGRAMAS
DOCENTES



Registro 0456/2020

LGGR/sijo



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS

SECRETARÍA ACADÉMICA

COORDINACIÓN DE LA MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

CUCEI/SAC/CDMCMAT/024/2021

Dr. Luis Guillermo Guerrero Ramírez
Coordinador de Programas Docentes - CUCEI
Presente.

Por este conducto le comunico que ha sido revisada la tesis del estudiante **Mario Ulises González Rivas**, con código **219361152**, de la Maestría en Ciencia de Materiales, titulada:

“Determinación de la estructura cristalina del garnet $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ”

Para lo anterior fueron designados el Dr. Víctor Manuel Soto García, y el Dr. Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga, Profesores interno y externo al Posgrado; como revisores de la referida tesis. Quienes juntamente con el Director de Tesis, Dr. Marco Leopoldo García Guaderrama, han autorizado la impresión de esta.

Agradezco de antemano su atención a la presente, y aprovecho para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

“PIENSA Y TRABAJA”

“Año del legado de Fray Antonio Alcalde en Guadalajara”

Guadalajara Jal. 24 de febrero de 2021.

Dr. Omar Jiménez Alemán
Coordinador

Dr. Víctor Manuel Soto García
Revisor

Dr. Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga
Revisor

Dr. Marco Leopoldo García Guaderrama
Director de Tesis



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS

SECRETARÍA ACADÉMICA

COORDINACIÓN DE LA MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

CUCEI/SAC/CDMCMAT/025/2020

Dr. LUIS GUILLERMO GUERRERO RAMÍREZ

Coordinador de Programas Docentes-CUCEI

Presente.

Por este conducto le comunico que la Junta Académica de la Maestría en Ciencia de Materiales, en reunión llevada a cabo el 10 de febrero del 2021, autorizó la impresión de tesis del alumno, **Mario Ulises González Rivas**, con código **219361152**, titulada: **"Determinación de la estructura cristalina del garnet $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ "**,

Agradezco de antemano su atención a la presente, y aprovecho para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"PIENSA Y TRABAJA"

"Año del legado de Fray Antonio Alcalde en Guadalajara"

Guadalajara Jal. 25 de febrero de 2021.

Miembros de la Junta Académica de la Maestría en Ciencia de Materiales

Dr. Omar Jiménez Alemán

Dr. Eduardo Rodríguez de Anda

Dra. Emma Rebeca Macías Balleza

Dr. Víctor Manuel Soto García

Dr. Guillermo Toriz González

Agradecimientos

Primero que nada, a los doctores Marco L. García Guaderrama y María Elena Fuentes Montero, mis directores de tesis, por todo su apoyo y confianza al darme la libertad de realizar esta investigación. Al Dr. Marco, por enseñarme que el único momento en que se quiere una reacción verdaderamente violenta es en una combustión, no desesperarse demasiado mientras aprendía química, y darme la autonomía de intentar cuanto método de síntesis se me pasara por la mente para obtener mi material de tesis. A la Dra. María Elena, por enseñarme a siempre calcular con un objetivo, acogerme durante mi tiempo en Chihuahua, hacer espacio cada semana para una reunión de avances, y analizar cuanta propuesta se me pasó por la mente.

A mis papás, Mario y Lidia, por haber puesto mi educación primero en todo momento, y apoyarme cuando decidí empezar la maestría. A mi Tita, por estar ahí toda mi vida, y a mi tío Fidel, por siempre estar dispuesto a darme su perspectiva de las cosas. A mi tío Alfonso, por su apoyo económico a lo largo de estos años. A mi abuela, Lydia, por ser una inspiración, y a mi abuelo, Polo, por encaminarme hacia las ciencias exactas. A mi novia, Andy, por estar conmigo durante todo el proceso, leer innumerables borradores, escuchar (y proveer) ideas, y someterme siempre a un estándar más alto. A Alba, por tener siempre una opinión fuerte respecto a cualquier tema, y ser un apoyo en todo momento.

A todas las personas que conocí en CIMAV, por su apoyo y esfuerzo por hacerme sentir en casa. Al Dr. Luis Fuentes, por tomarse el tiempo de enseñarme cristalografía e introducirme al mundo del refinamiento Rietveld, a pesar de no tener ninguna obligación de hacerlo; así como siempre ofrecerme un bocadillo cuando pasaba a su oficina. A la Dra. María Elena Montero Cabrera, por acogerme en su clase de XAFS y lograr que por fin entendiera las transiciones electrónicas. Al Dr. Guillermo Manuel Herrera Pérez, por su calidez y amabilidad como persona, y por explicarme un poco de espectroscopías.

Volviendo a la UDG, al Dr. Roberto Flores Moreno, por introducirme al maravilloso mundo de los cálculos de estructura electrónica, haciendo un poco menos traumatizante el proceso. Al Dr. Gregorio Guadalupe Carbajal Arízaga, por proveer siempre una perspectiva diferente e ideas útiles para el desarrollo del proyecto.

A Felipe Orozco del CADS-UDG, y al CADS mismo, por ayudar con los recursos computacionales necesarios para llevar a cabo los cálculos presentados en este trabajo. Por el mismo motivo al Dr. Pedro Palomares de la UACH y al Mtro. Rodrigo Domínguez García de CIMAV, que proporcionaron un espacio para realizar las primeras pruebas.

Al CONACyT, por proveer los medios necesarios para financiar mis estudios. Al posgrado en Ciencia de Materiales, por darme un espacio para desarrollarme. Finalmente, a la Universidad de Guadalajara, por albergarme estos dos años.

Dedicatoria

A mis papás, Lidia y Mario, por creer en mí en todo momento, e impulsarme a soñar. A Andy, por estar a mi lado durante días llenos de experimentos y simulaciones, y por escuchar infinidad de ideas. A mi Tita, por siempre creer en mí, y a mis abuelos, por todo su apoyo.

Índice

1. Introducción	1
2. Justificación y antecedentes.....	3
2.1. Justificación	3
2.2. Antecedentes y marco teórico.....	4
2.2.1. Los materiales y la mecánica cuántica	7
2.2.2. Partículas indistinguibles	9
2.2.3. La interacción de intercambio	12
2.2.4. El gas de electrones libres	13
2.2.5. Espacio recíproco.....	13
2.2.6. El modelo de Krönig-Penney y el teorema de Bloch.....	14
2.2.7. Bandas electrónicas	15
2.2.8. La necesidad de aproximaciones dentro de la mecánica cuántica	16
2.2.9. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	17
2.2.10. Pseudopotenciales: simplificando el problema	19
2.2.11. Conservando todos los electrones: ondas planas aumentadas por proyectores	20
2.2.12. Materiales fuertemente correlacionados: el modelo de Hubbard.....	21
2.2.13. Determinación del parámetro U: método de la respuesta lineal	24
2.2.14. Ecuación de Dirac	25
2.2.15. Síntesis de materiales cerámicos: obteniendo $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	25
2.2.16. Caracterización de materiales	28
2.3. Hipótesis.....	32
2.4. Objetivos	33
2.4.1. General	33
2.4.2. Objetivos específicos:	33
3. Metodología y desarrollo experimental	34
3.1. Síntesis de materiales	34
3.1.1. Sol-gel	34
3.1.2. Combustión	36
3.2. Caracterización de los materiales obtenidos	37
3.2.1. Difracción de rayos-X (XRD)	37
3.2.2. Refinamiento Rietveld	37
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido.....	37
3.2.4. Espectroscopía UV-Vis	38

3.2.5.	Espectroscopía Raman.....	38
3.3.	Estructura electrónica mediante teoría del funcional de la densidad.....	38
3.3.1.	Construcción de la celda cristalina	40
3.3.2.	Selección de pseudopotenciales.....	41
3.3.3.	Estudios de convergencia	41
3.3.4.	Relajación estructural	42
3.3.5.	Cálculo de estructura de bandas y DOS	43
3.3.6.	Aproximación del gradiente generalizado (GGA)	44
3.3.7.	DFT+U	44
4.	Resultados y discusión	45
4.1.	Difracción de Rayos-X (XRD).....	45
4.1.1.	Análisis cualitativo	45
4.1.2.	Refinamiento Rietveld	46
4.2.	Espectroscopía Raman	52
4.3.	Microscopía electrónica de barrido	52
4.3.1.	Sol-gel (PVA)	52
4.3.2.	Combustión	53
4.4.	Espectroscopía UV-Vis.....	54
4.5.	DFT: Grupo Ia-3d	57
4.5.1.	Estudios de convergencia	57
4.5.2.	Relajación estructural	61
4.5.3.	Estructura de bandas y densidad de estados: LSDA	64
4.5.4.	Estructura de bandas y densidad de estados: GGA	66
4.5.5.	DFT+U: respuesta lineal	69
4.5.6.	DFT+U: Relajación	73
4.5.7.	DFT+U: Estructura de bandas	74
4.5.8.	Comparación con resultados experimentales	77
4.5.9.	Vacancias de oxígeno.....	82
4.6.	DFT: grupo R-3	84
4.6.1.	Relajación estructural	84
4.7.	DFT: intercambio de posiciones.....	85
5.	Conclusiones y recomendaciones	86
5.1.	Conclusiones.....	86
5.2.	Recomendaciones.....	88
6.	Referencias bibliográficas.....	89

Abreviaturas y símbolos

Å: Angstrom. Unidad de longitud pertinente para la descripción de sistemas atómicos.

DFT: Teoría del funcional de la densidad, del inglés *Density functional theory*.

eV: Electrón-volt. Unidad de energía conveniente cuando se tratan problemas cuya descripción es a nivel atómico. $1\text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19}\text{ J}$.

EXAFS: *Extended X-ray absorption fine structure*. Una espectroscopía de absorción utilizada para analizar estructura atómica local.

GGA: Aproximación del gradiente generalizado. Del inglés *Generalized gradient approximation*.

h : Constante de Planck. $h = 6.62607004 \times 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s}$.

$\hbar$: Constante reducida de Planck. $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054571817 \times 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s}$.

L(S)DA: Aproximación de la densidad local (con spin). Del inglés *Local (spin) density approximation*.

PAW: *Projector augmented wave*, una manera de definir funciones de onda en simulaciones *ab-initio*

PBE: Las iniciales Perdew-Burke-Ernzerhof, un funcional de intercambio-correlación tipo GGA.

PBEsol: Como PBE, pero sol se refiere a que está optimizado para sólidos.

RMM-DIIS: Del inglés *residual minimization method-direct inversion in the iterative subspace*. Método de minimización utilizado en problemas computacionales.

Ry: Rydberg. Unidad de energía utilizada frecuentemente en cálculos de estructura electrónica. Tiene su origen en transiciones dentro del átomo de hidrógeno. $1\text{ Ry} = 2.179872 \times 10^{-18}\text{ J}$.

SEM: Microscopía electrónica de barrido, del inglés *Scanning electron microscopy*.

SmlG: $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, *garnet* de samario-hierro.

UV: Ultravioleta.

VASP: *Vienna ab-initio simulation package*, uno de los programas más utilizados para cálculos de estructura electrónica

Vis: Región visible del espectro electromagnético.

XANES: *X-ray absorption near edge structure*. Una espectroscopía de absorción.

XRD: Difracción de rayos-X. Del inglés *X-ray diffraction*.

ν : Frecuencia.

ψ : Función de onda.

χ : Función de respuesta lineal.

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura cristalina del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, generada en VESTA 3 (Momma y Izumi, 2011)..	2
Figura 2. Estructura cristalina del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, generada en VESTA 3 (Momma y Izumi, 2011).	4
Figura 3. Dos sistemas de dos partículas idénticas. a) Partículas distinguibles (caso clásico) b) Partículas indistinguibles (caso cuántico).	10
Figura 4. Unidad de repetición del PVA. Generada utilizando el programa ChemSketch.	26
Figura 5. Ruta de síntesis para el método sol-gel + PVA.	27
Figura 6. Ruta de síntesis por combustión.	28
Figura 7. Representación esquemática de la difracción de Bragg. Autoría propia.	29
Figura 8. Diagrama de energías representando las distintas posibilidades de dispersión Raman. Autoría propia.	31
Figura 9. Esquema para el proceso de análisis en un SEM.	32
Figura 10. Proceso seguido para la síntesis de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mediante una ruta sol-gel.	35
Figura 11. Condensación de una solución utilizada para síntesis sol-gel.	35
Figura 12. Rampas de calentamiento utilizadas en la etapa de calcinación para la síntesis sol-gel. T varía entre 850°C y 1150°C.	36
Figura 13. Procedimiento para la síntesis del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mediante combustión.	37
Figura 14. Representación esquemática del procedimiento seguido para obtener resultados mediante DFT.	39
Figura 15. Procedimiento seguido para optimizar de forma manual la estructura del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	42
Figura 16. Difractogramas de las muestras obtenidas mediante sol-gel, calcinadas a distintas temperaturas durante 10 h. Se señalan solamente los picos que no corresponden a la fase deseada.	45
Figura 17. Patrón de difracción indexado. Todos los picos corresponden a $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	46
Figura 18. Refinamiento Rietveld de la muestra PVA-1150-4, utilizando como modelo inicial el grupo inicial Ia-3d.	47
Figura 19. Refinamiento Rietveld para la muestra PVA-1150-4, partiendo de un modelo inicial descrito en el grupo R3.	49

Figura 20. Refinamiento Rietveld para la muestra PVA-1150-4, partiendo del grupo espacial R-3 como modelo.	51
Figura 21. Espectro Raman indexado para una muestra sintetizada mediante la ruta sol-gel. .	52
Figura 22. Micrografía obtenida por SEM de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, mostrando una morfología altamente porosa. Muestra sintetizada mediante el método sol-gel con PVA, calcinada a 1150°C durante 4 h.	53
Figura 23. Micrografía de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sintetizado mediante el método de combustión. Se observa la morfología porosa típica de esta ruta de síntesis.	54
Figura 24. Micrografía de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ obtenido por el método de combustión, a mayor magnificación. Se observa que los granos comienzan a sinterizar.	54
Figura 25. Espectro de absorción de la muestra PVA-4.	55
Figura 26. Espectro del porcentaje de reflectancia difusa, para la muestra PVA-4.	55
Figura 27. Espectro de absorbancia (reflectancia bajo la transformación de Kubelka-Munk) del SmlG. Se señalan las regiones que albergan las principales transiciones de interés.	56
Figura 28. Determinación del band-gap mediante teoría de Kubelka-Munk.	57
Figura 29. Convergencia del parámetro de energía de corte, utilizando el método PAW. A) Energía. B) Error en energía. C) Presión. D) Error en presión.	58
Figura 30. Convergencia del sistema con respecto a la malla de puntos-k, en Quantum ESPRESSO. A) Energía. B) Error en energía. C) Presión. D) Error en presión.	59
Figura 31. Convergencia respecto a la expansión de la densidad de carga, obtenida en Quantum-ESPRESSO. A) Energía. B) Error en energía. C) Presión. D) Error en presión.	60
Figura 32. Convergencia energética del SmlG con respecto al número de puntos-k al utilizar VASP. (a) Energía. (b) Error en energía. (c) Presión. (d) Error en la presión.	61
Figura 33. Ecuación de estado (EOS), calculada utilizando el método PAW, considerando el efecto del acoplamiento spin-órbita (SOC).	62
Figura 34. Ecuación de estado (EOS), calculada utilizando pseudopotenciales ultrasuaves (USPP), considerando el efecto del acoplamiento spin-órbita (SOC).	62
Figura 35. Ecuación de estado (EOS), calculada utilizando el método PAW, sin considerar acoplamiento spin-órbita.	63
Figura 36. Estructura de bandas calculada para el SmlG descrito en el grupo espacial Ia-3d, descompuesta por dirección de spin.	64

Figura 37. Densidad de estados (DOS) calculada para el SmIG dentro del grupo Ia-3d, utilizando un potencial de intercambio-correlación tipo LDA.	65
Figura 38. Densidad de estados proyectada (PDOS). La DOS total se representa mediante líneas punteadas. El signo determina la dirección del spin correspondiente a cada estado.	66
Figura 39. Estructura de bandas del SmIG, calculada utilizando un potencial de intercambio correlación tipo GGA.	67
Figura 40. Densidad proyectada de estados para el SmIG, obtenida con un potencial de intercambio-correlación tipo PBEsol.	67
Figura 41. Estructura de bandas para el SmIG en el grupo espacial Ia-3d, calculada utilizando un potencial de intercambio-correlación tipo GGA. El color indica la dirección del spin en cada banda, con valores de acuerdo con la leyenda.	68
Figura 42. Densidad de estados (DOS) para el SmIG, proyectada a orbitales atómicos. Podemos notar claramente la hibridación entre los cationes y el oxígeno.	69
Figura 43. Respuesta calculada para los átomos de Fe en coordinación tetraédrica. El valor correspondiente es $U = 4.9027 \text{ eV}$	71
Figura 44. Respuesta obtenida para el hierro en coordinación octaédrica. Bajo este entorno, se calculó $U = 2.3663 \text{ eV}$	71
Figura 45. Respuesta obtenida para FeT utilizando VASP. Se determinó $U = 4.3092 \text{ eV}$	72
Figura 46. Respuesta obtenida para el caso de FeO . Se determinó $U = 6.0926 \text{ eV}$	73
Figura 47. Estructura de bandas para el $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ dentro del grupo Ia-3d, calculada utilizando LSDA+U.	74
Figura 48. DOS descompuesta en términos de orbitales atómicos, obtenida a partir de cálculos bajo el formalismo LSDA+U. Las líneas punteadas representan el total en cada dirección de spin.	75
Figura 49. Estructura de bandas del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ descrito mediante GGA+U, calculada en VASP. El color indica la descomposición de la banda en términos de dirección de spin.	76
Figura 50. Densidad de estados (DOS) calculada en VASP mediante GGA+U.	77
Figura 51. Proyección de la estructura de bandas del SmIG a orbitales asociados con átomos de FeT	78
Figura 52. Proyección de las bandas del SmIG a orbitales atómicos de O.	78
Figura 53. Estructura de bandas del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ descrita utilizando GGA+U, separada por spin. A) spin-up. B) spin-down.	79

Figura 54. Mecanismo de enlace en la estructura de los garnets. A) Estado base B) Transferencia de carga a un sitio tetraédrico.	80
Figura 55. Band-gap calculado mediante DFT+U para $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	80
Figura 56. Densidad de estados (DOS) obtenida mediante el modelo con inclusión de vacancias.	83
Figura 57. Estructura de bandas obtenida mediante el modelo con introducción de vacancias.	83
Figura 58. Estructura de bandas para el modelo de vacancias, en el canal de Fe_T	84

Lista de Tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los principales métodos de síntesis para materiales cerámicos (Byrappa y Yoshimura, 2001; Cushing et al., 2004; Danks et al., 2016; Deganello y Tyagi, 2018; Reddy et al., 2011; Varma et al., 2016).	25
Tabla 2. Nomenclatura pertinente a las muestras sintetizadas utilizando la ruta sol-gel propuesta.	36
Tabla 3. Celda unitaria inicial utilizada para las simulaciones mediante DFT.	40
Tabla 4. Análisis de fases para muestras obtenidas mediante el método sol-gel.	47
Tabla 5. Parámetros del ajuste obtenido mediante refinamiento Rietveld en el grupo espacial No. 230.	48
Tabla 6. Parámetros del refinamiento Rietveld conseguido en el grupo R3.....	50
Tabla 7. Parámetros del refinamiento Rietveld conseguido en el grupo R-3.	51
Tabla 8. Parámetros de red obtenidos mediante los distintos métodos computacionales y programas empleados.	64
Tabla 9. Parámetros para las estructuras relajadas utilizando DFT+U.	73
Tabla 10. Band-gap calculado y parámetro de red del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, obtenidos de resultados computacionales y experimentales.....	81
Tabla 11. Comparación energética entre cálculos DFT+U para simetrías cúbica y trigonal.....	84

Anexos

Anexo A.....	98
Anexo B.....	101
Anexo C.....	104
Anexo D.....	110
Anexo E.....	123

Resumen

Se investigó detalladamente la estructura, tanto cristalina como electrónica, del *garnet* $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, así como la relación entre las mismas. Se consideró la posibilidad de una descripción distinta a la tradicional dentro del grupo $Ia\bar{3}d$, con un modelo en los grupos $R\bar{3}$ y $R3$. Los materiales se sintetizaron mediante un método sol-gel modificado con PVA, así como combustión con 2-metoxietanol. En ambos casos la temperatura de calcinación fue de 1150°C. Se encontró un *band-gap* de 2.26-2.27 eV experimentalmente, utilizando espectroscopía UV-Vis y el método de Kubelka-Munk. El análisis mediante refinamiento Rietveld dio resultados similares para las tres simetrías. Cálculos de estructura electrónica mediante teoría del funcional de la densidad (DFT) predicen mayor estabilidad para la fase cúbica que la descrita en el grupo $R\bar{3}$, relajándose siempre al primer caso. Sin embargo, se propone un modelo con ocupación de sitios de Fe y Sm mixta, dando lugar al rompimiento de la simetría cúbica, cuya energía es 0.17 eV/átomo menor que la calculada para el grupo $Ia\bar{3}d$. Cálculos de estructura de bandas mediante DFT+U encontraron un *band-gap* de 2.27 eV, utilizando parámetros de Hubbard de 4.3092 eV para Fe tetraédrico y 6.0926 eV para Fe octaédrico. Los parámetros de red obtenidos mediante DFT y DFT+U están dentro de 1% del valor determinado mediante el refinamiento Rietveld.

Abstract

A detailed investigation of the crystal and electronic structures of the $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ is presented, analyzing the interplay between degrees of freedom. An alternate description to the traditionally accepted $Ia\bar{3}d$ space group is presented using the $R\bar{3}$ and $R3$ space groups. Single-phase powders were synthesized using a modified sol-gel method using PVA as a dispersing agent, and the combustion method using 2-methoxyethanol as fuel. In both cases, the ideal calcination temperature was 1150°C. UV-Vis spectroscopy allowed the determination of the band-gap (E_g) under the Kubelka-Munk transformation, resulting in $E_g \approx 2.26\text{-}2.27$ eV. Rietveld analysis returned similar results for the three space groups mentioned above. Electronic structure calculations under the density functional theory (DFT) paradigm predict that the cubic structure is more stable than the proposed $R\bar{3}$, returning to the former upon relaxation. However, an additional model is proposed, with mixed occupation of the Fe and Sm sites leading to symmetry breaking, with an energy 0.17 eV/atom lower than the traditional description. Another model is proposed for band-gap determination in the iron garnets. DFT+U bandstructure calculations return $E_g = 2.27$ eV. The Hubbard parameters were determined to be 4.3092 eV for tetrahedral and 6.0926 for octahedral Fe. The lattice parameters for DFT and DFT+U calculations are within 1% of the Rietveld refinement value.

1. Introducción

El entendimiento moderno de las propiedades de los materiales está basado fundamentalmente en el concepto de estructura cristalina. Un cristal se propone como un arreglo perfectamente ordenado de objetos (en este caso átomos), donde conocer la posición de uno de ellos, junto con el orden que lo rige, determina completamente la posición de infinitas réplicas de este.

Este orden de largo alcance, y la simetría asociada con el mismo (o la falta de ella en un material amorfo), restringe y moldea los fenómenos que un material puede presentar. En conjunto con la naturaleza química de los átomos constituyentes, la estructura cristalina modula entonces la reacción a los distintos estímulos que el material pueda experimentar. Además, se genera una estructura electrónica, la cual tiene efectos adicionales sobre los fenómenos que se presentan.

En consecuencia, uno de los objetivos principales suele ser identificar el ordenamiento atómico que se tiene en una muestra dada, así como caracterizar su estructura electrónica bajo la simetría propuesta. Para esto se recurre a distintos métodos, tanto experimentales como computacionales, que permitan identificar perfectamente la fase en cuestión.

Es de esta manera que, a partir de la idea aparentemente simple del cristal, la ciencia de materiales ha logrado explicar las características que presenta una fase dada. Hoy en día esto se extiende incluso a su predicción, revolucionando la forma en que desarrollamos y estudiamos nuevas fases y composiciones.

Es notable entonces, la situación de la familia de los granates, o *garnets*¹ sintéticos. A la fecha, sigue sin haberse realizado un estudio a profundidad que se centre en analizar si su estructura pertenece a un grupo espacial cúbico ($Ia\bar{3}d$) o romboédrico ($R3$, $R\bar{3}$). Determinar esto tendría implicaciones significativas para el entendimiento de sus propiedades, tanto eléctricas como magnéticas.

Para esta misma clase de materiales, los análisis mediante teoría del funcional de la densidad (DFT del inglés *density functional theory*) son escasos, limitados a las composiciones más estudiadas, como $Y_3Fe_5O_{12}$. Este tipo de estudios es fundamental de cara a posibles aplicaciones. Asimismo, bajo la línea de pensamiento mencionada anteriormente, DFT provee una perspectiva diferente a la de las técnicas experimentales, puesto que permite un análisis de la estabilidad de cada simetría a partir de la energía asociada a ella.

El material central de este trabajo es el $Sm_3Fe_5O_{12}$, conocido en inglés como *samarium-iron garnet* y abreviado en consecuencia SmIG. Los *garnets* se denominan así dado que comparten su estructura cristalina con una variedad de silicatos, que puede expresarse en la forma

¹ El término en español es, propiamente, granate. Sin embargo, incluso en la literatura en español, prevalece el término anglosajón *garnet*, de modo que se prefiere el uso de este para facilitar su identificación.

$\{c_3\}[a_2](d_3)O_{12}^{2-}$. En dicha fórmula, a, d y c son cationes metálicos en un estado de oxidación 3+, y el tipo de paréntesis denota el entorno que los rodea.

La convención hasta ahora es que, en los *garnets*, los átomos de oxígeno forman un arreglo cúbico centrado en el cuerpo (BCC por sus siglas en inglés), y los cationes metálicos se encuentran dispersos en los sitios intersticiales generados en la misma. En notación de Hermann-Mauguin, esta estructura corresponde al grupo espacial $1a\bar{3}d$ (No. 230). La celda unitaria convencional del SmIG se presenta en la Figura 1.

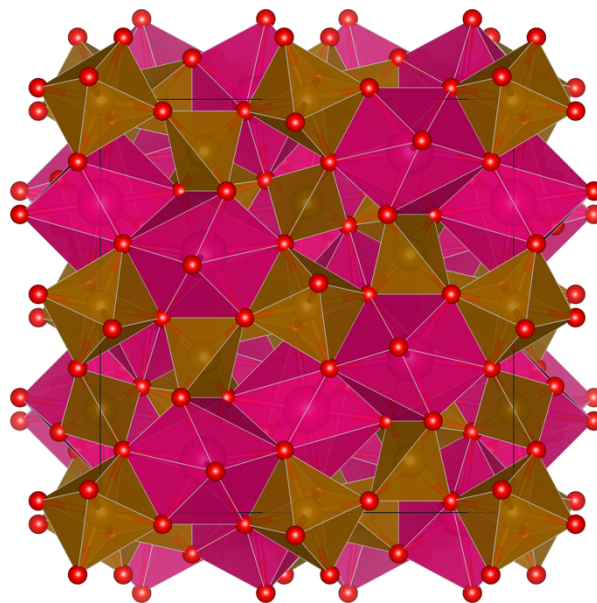


Figura 1. Estructura cristalina del $Sm_3Fe_5O_{12}$, generada en VESTA 3 (Momma y Izumi, 2011).

La falta de estudios del material descrito bajo otras simetrías resulta particularmente importante debido a que existen contradicciones aparentes entre las propiedades del SmIG y su descripción como un material cúbico. Modelar la celda cristalina del material bajo distintas propuestas físicamente razonables se convierte entonces en una labor con importancia tanto desde el punto de vista de ciencia básica, como para evaluar posibles aplicaciones de cara al futuro.

Se pretende, entonces, determinar la descripción más apropiada para esta estructura, aprovechando desarrollos recientes en el área de métodos computacionales para el modelado de materiales. La intención es combinar los cálculos con las técnicas experimentales pertinentes para abordar el problema.

² En esta fórmula, {c} indica que el átomo se encuentra en el centro de un dodecaedro. [a] señala que está en un octaedro, y análogamente, (d) que se trata de un tetraedro. En todos los casos, en los vértices encontramos átomos de oxígeno. Para el material de estudio de esta investigación, tenemos $a = Sm$, $b = d = Fe$.

2. Justificación y antecedentes

2.1. Justificación

El $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ es un material relevante tanto desde un punto de vista de ciencia básica como de ciencia aplicada, en virtud de que el arreglo antes mencionado, con cationes de hierro en coordinaciones tetraédrica y octaédrica, provee a los *garnets* de distintas propiedades de interés (Dionne, 2009). En este trabajo, el compuesto estudiado es parte de un subconjunto que sigue la forma $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, donde RE denota los átomos conocidos como “tierras raras” o lantánidos, así como itrio.

Cuando estos átomos ocupan el sitio “c” de la red cristalina, con el hierro en las otras posiciones, los compuestos que se forman pertenecen a los llamados óxidos ferrimagnéticos. Estos materiales presentan dos subredes magnéticas antiparalelas de distinta magnitud, dando lugar a la presencia de un comportamiento similar al ferromagnetismo en la presencia de campos magnéticos (Dionne, 2009; Ibach y Lüth, 2009). En el caso de los *garnets* con hierro, este acoplamiento se presenta entre los sitios octaédricos y tetraédricos de Fe^{3+} , dando un momento magnético neto antiparalelo al de los cationes de tierras raras en el sitio c (Opuchovic et al., 2017).

Los materiales ferrimagnéticos son particularmente relevantes debido a que combinan las propiedades magnéticas de metales ferromagnéticos con el aislamiento eléctrico que presentan los compuestos antiferromagnéticos. En el caso específico de los *garnets*, además presentan rotación de Faraday (Block et al., 2014), pérdidas dieléctricas (Durán et al., 2017), termocromismo (Liu et al., 2017) y anisotropía magnetocristalina (Rosenberg et al., 2018). Dichas propiedades les proveen una variedad de usos, específicamente en la industria electrónica moderna. Químicamente y estructuralmente, los *garnets* son sumamente estables (Dionne, 2009) motivo por el que son de las familias de materiales más estudiadas.

Para entender mejor estas propiedades, resulta necesario caracterizar de mejor manera su estructura, lo cual sólo se puede lograr realizando un análisis más profundo. Para esto, se pueden utilizar métodos de primeros principios aplicados a la simulación de materiales en estado sólido. Gracias a avances en el campo, estos tienen por fin la madurez necesaria para aplicarse a estructuras complejas, como la de los *garnets*.

Además, una desviación de la estructura cúbica hasta ahora propuesta sería particularmente relevante debido a las implicaciones que tendría sobre el potencial de este tipo de materiales para presentar un comportamiento ferroeléctrico, dando lugar a un material multiferroico. Esto es una consecuencia de que, bajo el mecanismo mejor entendido para el fenómeno, la ferroelectricidad requiere de una estructura no-centrosimétrica, lo cual excluye intrínsecamente a materiales con estructuras cúbicas (Hill, 2000).

Por su parte, la elección del catión Sm^{3+} obedece a que, siendo una tierra rara, presenta orbitales f. En conjunto con esto, ser el ion lantánido de mayor radio iónico que puede colocarse en el sitio {c} de la estructura (Pauthenet, 1959) debería contribuir a distorsionarla. Además, dadas las propiedades magnéticas del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, se espera una menor simetría, de acuerdo con el principio de Curie (Rodic et al., 2002, 1999).

Finalmente, la búsqueda de cálculos teóricos mediante DFT para la estructura del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ revela tres resultados (Guo et al., 2014; Nakamoto et al., 2017; Widatallah et al., 2018). Para el SmIG se encontró sólo un estudio computacional, el cual se limita a calcular el parámetro de red y los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} en la estructura (Nakamoto et al., 2017).

2.2. Antecedentes y marco teórico

Las primeras investigaciones sobre los *garnets* con hierro en los sitios [a] y (d) datan de finales de la década de los 50's, tras la primera síntesis de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, comúnmente llamado YIG del inglés *yttrium iron garnet* (Bertaut y Forrat, 1956). Posteriormente, se realizó el análisis de su estructura cristalina, culminando con publicaciones en 1957 y 1959 (Geller y Gilleo, 1959, 1957). Es importante señalar que dichos estudios preceden a la técnica actual de refinamiento Rietveld. La Figura 2 permite apreciar la estructura del YIG. Una vez sintetizado y caracterizado el $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, siguió la síntesis de los diversos *garnets* de tierras raras, basándose en la similitud química de la serie de los lantánidos con el itrio.

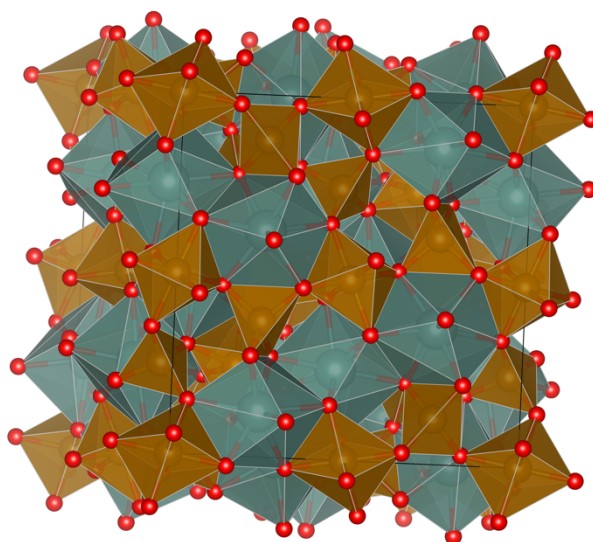


Figura 2. Estructura cristalina del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, generada en VESTA 3 (Momma y Izumi, 2011).

El interés en estos compuestos resurgió en la década de los 80's y ha persistido hasta la actualidad, puesto que la estructura de los *garnets* en general les da otro conjunto de propiedades optoelectrónicas, magnéticas y eléctricas interesantes (Adachi et al., 2014; Phillips y White, 1966; A Rosencwaig et al., 1971; A. Rosencwaig et al., 1971; Song et al., 2011; Srivastava et al., 1985). Además están las recientemente investigadas propiedades termocrómicas, que abren un campo nuevo de potencial aplicación (Liu et al., 2016; Serier-Brault et al., 2014). De nuevo, el compuesto más estudiado ha sido el YIG, en virtud de que posee aplicaciones en dispositivos de absorción de microondas de banda ancha.

Para los *garnets* con tierras raras, es importante señalar que sus propiedades magnéticas (temperatura de Curie y magnetización de saturación) se pueden manipular, eligiendo el catión del sitio dodecaédrico (Cunningham y Anderson, 1960; Dionne, 2009).

Recientemente, los *garnets* de hierro y tierras raras (REIGs por las siglas en inglés de *rare-earth iron garnets*), en forma de películas delgadas, han encontrado un nuevo nicho de aplicación, específicamente en los campos emergentes de espintrónica y magnónica. Ambas tecnologías se basan en las llamadas ondas y corrientes de *spin*, en vez de las corrientes eléctricas de la electrónica tradicional. Pero ¿cómo se define una corriente de *spin*?

Dos de las características principales del electrón son su carga negativa, y la presencia del *spin*, una forma intrínseca de *momentum* angular. Si una corriente clásica es el flujo de electrones, se puede visualizar una corriente de *spin* como el flujo de *momentum* angular, el cual se modula por medio de electrones (Han et al., 2020), si bien la analogía es engañosa. Esto debido a que mientras que la carga eléctrica es una cantidad conservada, la mecánica cuántica dicta que el *spin* no. Además, este tipo de corrientes son invariantes ante la inversión temporal, lo cual no es cierto para una corriente eléctrica (Sharma, 2005).

Hasta ahora el REIG más estudiado para aplicaciones de magnónica ha sido el $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. El mismo presenta potencial para utilizarse en una variedad de roles, incluyendo el de guía de onda (Collet et al., 2017), dispositivos de enfoque (Collet et al., 2017), medio de propagación (D'Allivy Kelly et al., 2013) y dispositivos de emisión (Collet et al., 2016). Esto es consecuencia de que presenta el menor amortiguamiento de Gilbert dentro de los materiales conocidos (D'Allivy Kelly et al., 2013), es un ferrimagnético suave y un aislante excelente, lo cual limita interacciones indeseadas (Liu et al., 2014).

Sin embargo, hay algunas aplicaciones dentro de este campo donde el YIG no es el material ideal. Esto es consecuencia de la diferencia más evidente entre el itrio y las tierras raras. Esta es que los lantánidos tienen una capa semillena de electrones $4f$, dando lugar a una fuerte interacción *spin*-órbita. Una de sus principales manifestaciones es la aparición de una marcada anisotropía magnetocristalina en la mayoría de sus compuestos, y específicamente en los REIGs. En el YIG, esta interacción es despreciable comparada con la anisotropía magnética de forma (Princep et al., 2017; Xie et al., 2017), y en consecuencia el eje fácil de magnetización yace en el plano de la película.

En contraste, la anisotropía magnetocristalina del SmIG (así como el *garnet* de terbio-hierro) es perpendicular a la superficie en una película delgada. Esta dirección es un requisito para aplicaciones como dispositivos lógicos, de memoria, e interruptores de torque-*spin*-órbita (Mokarian Zanjani y Onbaşlı, 2020).

La cuestión principal del presente trabajo es que, a pesar de la variedad de estudios existentes alrededor de los distintos REIGs, queda duda sobre la mejor descripción de su estructura cristalina. Los artículos originales sólo exploraron el grupo espacial $Ia\bar{3}d$. El autor principal de dichos trabajos señaló incluso que existía una posibilidad significativa de que el material no fuera cúbico. Propuso que la distorsión sería lo suficientemente pequeña para no detectarse utilizando instrumentos de la época (Dong y Lu, 1991).

Si bien con el modelo clásico del material se puede reproducir el patrón de difracción obtenido, esto también puede conseguirse mediante el conjunto de subgrupos del grupo 230. Como consecuencia de esto, al momento de elegir un grupo para describir la estructura de los *garnets*

de tierras raras, es importante tomar en cuenta las propiedades del material, y lo que ellas nos dicen sobre la simetría.

Aquí es donde se notan tendencias inusuales. Lo primero que salta a la vista es que, a excepción de temperaturas y campos muy bajos, el eje de fácil magnetización se encuentra en la dirección ³ $[1, 1, 1]$ (Lahoubi et al., 2015). Esto es inconsistente con la simetría cúbica centrada en el cuerpo, en la cual se esperaría observar una preferencia por la dirección $[1, 0, 0]$. Asimismo, se presenta birrefrgerencia, propiedad que se había observado y señalado como inconsistente con la simetría cúbica, incluso antes del descubrimiento de la difracción de rayos-X (XRD) (PENFIELD, 1883). Además, se ha observado la presencia de picos asociados con el plano (222) en patrones de difracción de distintos *garnets* preparados a partir de la molienda de monocristales, lo cual está prohibido bajo la simetría BCC (Chenavas et al., 1978; Popma et al., 1974).

Finalmente, las evidencias más fuertes datan de los 90's. La más contundente se encuentra en el trabajo de Dong y Lu en 1991, quienes analizaron una variedad de *garnets* mediante absorción extendida de rayos-X en la estructura fina (EXAFS). Ellos encontraron un intercambio de posiciones entre cationes de tierras raras y Fe correspondiente a los sitios $\{c\}$ y $[a]$, en una proporción de dos pares de átomos por celda unitaria convencional (Dong y Lu, 1991).

En este último trabajo se asoció el intercambio de iones con una ligera deformación de la estructura, la cual sería demasiado ligera para detectarse mediante XRD, proponiendo el grupo $R\bar{3}$. Lamentablemente, los autores no elaboraron más sobre esta idea. Complementando este trabajo, en 1999, se demostró que para el caso del YIG, la descripción en el grupo cúbico no logra reproducir el momento magnético de la celda unitaria, lo cual sí es posible utilizando el grupo $R\bar{3}$ (Rodic et al., 1999).

Bajo esta perspectiva, la mayoría de los autores coinciden en la elección del grupo $R\bar{3}$ para describir a los *garnets*, a raíz de la existencia de una equivalencia 1-1 en los átomos que conforman la celda primitiva (Dong y Lu, 1991). Resulta de interés, entonces, un estudio que aborde el problema tomando ventaja de los métodos disponibles actualmente.

La idea del presente trabajo es aprovechar los avances notables que se han presentado en el campo de cálculos de primeros principios basados en la teoría cuántica, apoyado por el refinamiento Rietveld y otros análisis relevantes para comprender las estructuras cristalina y electrónica de los *garnets*. Todo esto aplicado al estudio del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, donde se esperan las mismas tendencias dada la similitud química entre las tierras raras. Empecemos entendiendo la relación fundamental entre propiedades, simetría, estructura electrónica y la mecánica cuántica.

³ El presente trabajo utiliza la notación estándar empleada en el contexto de cristalografía. Sean $a, b, c \in \mathbb{Z}$, (abc) será el *plano* abc , mientras que $[abc]$ denota la *dirección* o *vector* abc .

2.2.1. Los materiales y la mecánica cuántica

Las propiedades que experimentamos al interactuar con los materiales en el día a día derivan, en un nivel fundamental, del comportamiento colectivo de un número inconmensurable de electrones. El origen de estos fenómenos eludió durante siglos incluso a los mejores científicos, el ejemplo más notable siendo probablemente el magnetismo.

Hoy, gracias al trabajo de innumerables estudiosos a lo largo de la historia, se sabe que la materia, y en consecuencia los materiales, están compuestos principalmente de protones, neutrones y electrones. La explicación de su comportamiento y propiedades se debe a la teoría cuántica moderna, la cual surgió en el año 1926, cuando Erwin Schrödinger publicó su primer artículo sobre mecánica ondulatoria, introduciendo la ecuación (1), actualmente conocida como ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (Dick, 2018; Schrödinger, 1926):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

Donde $\hbar$ es la constante reducida de Planck, m es la masa del electrón, $\vec{r}$ es la posición, t el tiempo y $V(\vec{r})$ el potencial⁴. Finalmente, $\Psi(\vec{r}, t)$ es la función de onda, la cual se desea conocer mediante la solución de la ecuación. Uno de los postulados de la mecánica cuántica es que esta Ψ , contiene toda la información sobre el sistema, y en consecuencia conocerla es equivalente a caracterizarlo por completo. Conocerla será entonces el objetivo principal.

En el caso de los materiales, se suele trabajar con aproximaciones en las cuales el potencial no depende explícitamente del tiempo. En estas situaciones, es posible utilizar el método de separación de variables para llegar a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi \quad (2)$$

Identificando el término $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$ como una transformación lineal, se llega a la ecuación (3), la cual expresa de una manera más clara el fenómeno que se está describiendo:

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3)$$

$\hat{H}$ se conoce como operador Hamiltoniano. En los casos en que la ecuación es aplicable, $\hat{H}$ viene dado por la suma de los operadores energía cinética y potencial del sistema en cuestión. Por su parte, E es la energía del sistema físico en cuestión. En términos de álgebra lineal, E es un eigenvalor del operador $\hat{H}$, momento en el cual resulta más evidente la conexión con la otra

⁴ Formalmente, el caso más general es aquel en el que $V = V(\vec{r}, t)$. Es decir, el potencial depende del tiempo. Sin embargo, para la gran mayoría de los casos, $V = V(\vec{r})$.

representación de la mecánica cuántica, la mecánica matricial de Werner Heisenberg (Ludyk, 2017), que resulta más abstracta y en consecuencia menos intuitiva, pero igual de válida.

Ahora bien ¿qué es esta función de onda? Por sí misma, no tiene un significado físico. Sin embargo, como señaló Max Born, al momento que se calcula el módulo al cuadrado de la función, se obtiene la probabilidad de encontrar al electrón en una posición e instante determinados. En consecuencia, la relación con el fenómeno físico resulta más evidente.

Si bien el significado resulta ahora más claro, hay que tener un poco de cuidado. No cualquier función de onda va a representar una situación física real, lo cual se puede ver reflejado en ciertas restricciones que se suelen agregar a la función de onda:

1. Debe de ser una función inyectiva. Es decir, a cada valor de x , le debe de estar asignado un único valor de ψ .
2. Debe de ser finita a lo largo de su dominio.
3. Se requiere que ψ sea continua, pero su derivada puede ser continua a trozos.

Además, para que ψ represente una distribución de probabilidad, la función de onda debe de estar normalizada. Esto sólo es posible para el caso de estados ligados. Es decir, aquellos con $E \leq 0$. De otro modo, se tienen estados de dispersión, y no es posible normalizar, si bien sí se pueden inferir propiedades del sistema. La normalización se puede expresar como se presenta en la ecuación (4)

$$\int |\Psi|^2 d^3r = 1 \quad (4)$$

Resulta pertinente introducir los postulados de la teoría cuántica (Kok, 2018). La naturaleza completa de la misma se puede encapsular en los siguientes tres enunciados.

1. El estado de un sistema cuántico está descrito por un vector ψ . Dicho estado deberá estar normalizado. Es decir, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Las componentes de dicho vector pueden pertenecer al conjunto de los números complejos, pero carecen de unidades. Para obtener las propiedades del sistema, tendremos que aplicar un observable al vector de estado.
2. Los observables físicos de un sistema se encuentran descritos por operadores hermíticos, en forma de matrices. Esto es, $A^\dagger = A$. Este requisito es consistente con el álgebra lineal, donde los eigenvalores de este tipo de matrices serán siempre números reales. En consecuencia, podrán interpretarse como cantidades físicas. Además, dado que los estados cuánticos no contienen unidades, estas vendrán incluidas en los valores propios.
3. La variación temporal de un sistema cuántico se describe mediante operadores unitarios, denotados U . Para que un operador lo sea, se debe de cumplir que $U^\dagger = U^{-1}$. El ejemplo más básico corresponde al operador de evolución temporal $U(t) = e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$.

De las soluciones a las ecuaciones (1), (2) y (4) con las condiciones antes mencionadas, y seleccionando las condiciones pertinentes, se explican fenómenos como los niveles de energía del átomo de hidrógeno, las propiedades de cristales, nanoestructuras 0D, 1D y 2D, entre otros.

2.2.2. Partículas indistinguibles

Hasta ahora, la discusión se ha restringido al caso de una sola partícula. Sin embargo, para abordar los sistemas que conciernen a la Ciencia de Materiales, es necesario entender la mecánica cuántica de sistemas de muchas partículas.

Se partirá del caso simple de un sistema de dos partículas. Se debe de seguir respetando la ecuación de Schrödinger, con el Hamiltoniano apropiado señalado en la ecuación (5). Asimismo, los conceptos de la interpretación estadística y normalización se mantienen sin mayores modificaciones, asumiendo una función de onda apropiada, de acuerdo con las ecuaciones (6) y (7).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \quad (5)$$

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \quad (6)$$

$$\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = 1 \quad (7)$$

De nueva cuenta, en los casos apropiados, podemos transformar el problema a uno independiente del tiempo. Sin embargo, no se ha definido la forma que debería de tener la función de onda de este tipo de sistemas. Se asume que, en nuestro sistema, las partículas se encuentran en estados monoparticulares ψ_a y ψ_b . En primera instancia, sería razonable sugerir el producto de ambos estados, como solución a la ecuación de Schrödinger. A esta propuesta se le llama *producto de Hartree*, y se corresponde a la ecuación (8)

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \quad (8)$$

La realidad es que este no es el caso. En este punto, es indispensable introducir las partículas indistinguibles. Para ilustrar de lo que se habla, resulta útil la Figura 3. Dos electrones siempre serán absolutamente idénticos, y como consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg, en conjunto con la acción destructiva del acto de medición, no hay manera de seguir el movimiento de uno de ellos en cada instante del tiempo. En consecuencia, la idea de etiquetar el electrón “A” y el electrón “B”, como se haría en la mecánica clásica, pierde sentido. El mismo principio aplica para protones, neutrones, átomos y cualquier otra partícula que entre en este régimen.



Figura 3. Dos sistemas de dos partículas idénticas. a) Partículas distinguibles (caso clásico) b) Partículas indistinguibles (caso cuántico).

Tomando en cuenta estas consideraciones, se llega a la realización de que la ecuación (8) no es la más apropiada para describir este tipo de sistema. Sin embargo, usando el principio de superposición de las soluciones parciales a una ecuación diferencial es posible construir una solución tal que no se especifique cuál partícula está en qué estado. Existen dos formas de hacer esto, y ambas están expresadas en la ecuación

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \pm \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (9)$$

Para completar nuestra descripción de estos sistemas, consideremos ahora un efecto de naturaleza estrictamente cuántica, para el cual no existe análogo clásico. El mismo da origen a efectos como el ordenamiento magnético, cuya explicación fue uno de los grandes logros de la teoría cuántica. Este es el concepto de *spin*. La existencia de este se infirió a partir de pequeñas variaciones en la energía de los electrones en los átomos, las cuales indicaban que el electrón se comportaba como si tuviera un momentum angular ligeramente mayor al debido a su órbita. Debido a la similitud de este fenómeno con el de un cuerpo macroscópico rotando en la mecánica clásica, a esta cantidad se le dio el nombre de *spin*, denotado S . El momentum angular total del electrón, J , viene dado entonces por la ecuación (10).

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (10)$$

Es importante notar que la introducción del *spin* no significa que el electrón esté *rotando*. Esta idea sería ilógica, bajo el mismo razonamiento que nos llevó a abordar las partículas indistinguibles. El verdadero origen de este fenómeno está en la ecuación de Dirac, la cual une la mecánica cuántica con la teoría de la relatividad especial. Este tema se abordará más adelante. Por ahora, para definir los signos en la función de onda de varias partículas, basta con conocer su existencia.

Un análisis detallado de las partículas en función de su *spin* da lugar a dos distribuciones estadísticas diferentes. Para aquellas con *spin* semi-entero $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \frac{n}{2}, \forall n \in \mathbb{Z}\right)$, se obtiene la distribución de Fermi-Dirac, correspondiente a la ecuación (11), mientras que para aquellas con un valor entero, se tiene la distribución de Bose-Einstein. Resulta que esta naturaleza de las

partículas es la que influye sobre la solución apropiada a la ecuación (9). A los bosones les corresponde el signo +, mientras que el signo – corresponde a fermiones.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} \quad (11)$$

Tanto electrones ($S = \pm \frac{1}{2}$) como protones son fermiones, ordenándose de acuerdo con la ecuación (11). Una función de onda válida para un sistema de dos fermiones se expresa entonces en la ecuación (12). La cantidad entre corchetes se conoce como un término de intercambio.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (12)$$

Una consecuencia particularmente relevante de la ecuación (12) es el principio de exclusión de Pauli, que frecuentemente se enseña en los cursos de introducción a la química de manera axiomática. Se puede analizar su verdadera naturaleza. Si se toma $\psi_a = \psi_b$, la función de onda será igual a cero, lo cual no tiene sentido, siendo una solución trivial al sistema. Se define un *operador* de intercambio, el cual cambia la partícula en el estado a y b, el cual se presenta en la ecuación (13). El mismo permite demostrar que la ecuación (12) es la única opción aceptable para la función de onda de un sistema compuesto por dos fermiones.

$$P\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (13)$$

Claramente, la aplicación sucesiva del operador de intercambio es equivalente a la identidad, de modo que $P^2 = 1$. En consecuencia, los eigenvalores de P son ± 1 . Por otro lado, recordando el Hamiltoniano presentado en la ecuación (5) e incluyendo la consideración de partículas idénticas, queda claro que $\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$. Bajo la definición del conmutador de dos operadores $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$, se llega a la ecuación (14), la cual indica que $\hat{H}$ y $\hat{P}$ son operadores compatibles. A raíz de esto, es posible encontrar funciones que sean eigenestados de ambos. Utilizando los eigenvalores de P , se llega a la conclusión de que las soluciones a la ecuación de Schrödinger deben ser simétricas (eigenvalor 1) o antisimétricas (eigenvalor -1) ante el intercambio, lo cual se expresa en la ecuación (15).

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0 \quad (14)$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (15)$$

Además, si un sistema empieza en cualquiera de los dos estados, y en ausencia de perturbaciones, se mantendrá en él. Aquí es donde surge el llamado *requisito de simetrización*. Sin embargo, hay algo que hasta ahora se ha dejado de lado. El efecto del *spin* debe tomarse en cuenta, y un estado debe definirse ahora como el producto de la función de onda ψ , con un espinor, χ .

A raíz de que el espinor sólo aparece en este término, así como su uso en la teoría de Dirac, la función de onda correspondiente al producto presentado en la ecuación (16) es también comúnmente llamada espinor. Para el caso de dos electrones, se tiene $S = \pm \frac{1}{2}$, de modo que un mismo $\psi(\mathbf{r})$, podrá ocuparse por un máximo de dos electrones.

$$\psi(\mathbf{r})\chi(S) \quad (16)$$

Un efecto relevante del *spin* es la presencia de la interacción *spin*-órbita en los átomos. Esta energía típicamente se introduce como una perturbación al modelo basado únicamente en la ecuación de Schrödinger, debido a la magnitud del cambio en la energía que induce. Esto deriva de la energía que siente el electrón, al tener un momento magnético μ , en presencia del campo magnético $\mathbf{B}$, del protón (Blundell, 2001).

Si bien el acoplamiento *spin*-órbita es pequeño en átomos ligeros, cobra importancia en presencia de electrones pertenecientes a capas d y f semillenas, debido a que los electrones pertenecientes a estos niveles de energías se mueven a velocidades que magnifican los efectos relativistas. Esto lo hace un efecto relevante para metales de transición (como el hierro) y, sobre todo, en presencia de tierras raras (Coe, 2010). En el caso del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, tenemos ambos de modo que será importante considerarlo.

2.2.2.1. El determinante de Slater

La ecuación (12) representa la solución para el caso de *dos* partículas indistinguibles. Resulta natural preguntarnos, ¿qué ocurre en caso de tener un sistema de N electrones, por ejemplo? La respuesta es que existe una manera de generar una función completamente antisimétrica en este tipo de casos. La herramienta utilizada se llama determinante de Slater (Ludyk, 2017), y se presenta en su forma más general en la ecuación (17).

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (17)$$

Un aspecto importante es que la ecuación (17) sólo representa una solución válida al sistema, no necesariamente la correcta. En la práctica, frecuentemente se utilizan combinaciones lineales de determinantes de Slater, para intentar encontrar una mejor solución al sistema. La realidad es que no todas las funciones de onda de un sistema fermiónico pueden escribirse en la forma propuesta, pero es una herramienta que nos dará siempre una solución válida de la cual partir, y representa la base de algunos de los métodos computacionales que analizaremos más adelante.

2.2.3. La interacción de intercambio

Es prudente regresar momentáneamente la ecuación (12). En primera instancia, se mencionó simplemente que se podía asociar un operador a la acción del intercambio de dos partículas indistinguibles, el cual conmuta con el Hamiltoniano, además de ser responsable del principio de exclusión de Pauli.

La primera consecuencia es que, al prevenir que dos fermiones ocupen el mismo estado, la interacción de intercambio es la responsable del volumen de la materia. La segunda consecuencia es menos intuitiva: la interacción de intercambio da lugar al orden magnético en los materiales, y fue señalada independientemente por Heisenberg y Dirac en 1926. De esta manera, la mecánica cuántica resolvió uno de los principales problemas del electromagnetismo clásico.

2.2.3.1. Superintercambio

El término superintercambio corresponde a un caso específico, en el cual la interacción entre dos cationes se ve mediada por un anión no-magnético. Es decir, se da a segundos vecinos. Generalmente, pero no siempre, el acoplamiento en estos casos es antiferromagnético, y la magnetización se cancela. Cuando los cationes están en estados con distinto *spin*, la interacción es, por el contrario, ferrimagnética, y se tiene una magnetización, de manera similar a un material ferromagnético. Esto ocurre, por ejemplo, entre el Fe tetraédrico y octaédrico en la estructura del SmlG.

2.2.4. El gas de electrones libres

El modelo más sencillo para un sólido, y que explica la mayor parte de las propiedades de los metales, es el gas de electrones libres, o gas de Fermi. En el mismo, se asume que los electrones son libres de moverse a lo largo de un arreglo regular de núcleos, presentando un comportamiento colectivo y deslocalizado. El potencial de la ecuación de Schrödinger se asume, entonces, constante. Esto da lugar a soluciones con forma de ondas planas.

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (18)$$

Donde $\mathbf{k}$ es el vector de onda, relacionado con el momento lineal mediante la expresión $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. En consecuencia, las unidades de $\mathbf{k}$ son $\frac{1}{L}$. Para entender mejor la importancia de dichas dimensiones, es crucial introducir la noción del espacio recíproco.

2.2.5. Espacio recíproco

Al trabajar con materiales cristalinos, surge un concepto que puede no ser muy intuitivo, pero simplifica significativamente muchos cálculos e ideas. Se trata del espacio recíproco. Conceptualmente, al existir un arreglo regular de puntos (cristalino) en el espacio real, surge de manera natural una segunda red, llamada red recíproca.

Existen distintas maneras de entender y explicar este fenómeno. Una de las más naturales es observar lo que ocurre con el análisis de Fourier generalizado a varias dimensiones (Hassani, 2013). La serie de Fourier para una función periódica en un espacio N-dimensional será:

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{g}_{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{r}}, F_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int F(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g}_{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{r}} d^N x \quad (19)$$

Donde $V = L_1, L_2, \dots, L_N$ determina la periodicidad en cada dimensión, y el término relacionado con el vector de onda $\mathbf{g}_k = 2\pi(k_1/L_1, \dots, k_N/L_N)$ resulta de especial interés. Sin embargo, la definición de las distintas L_i no es tan fácil cuando se tiene más de una dimensión. En un espacio 3D, partiremos de la celda de Wigner-Seitz. Esta es un caso especial de celda unitaria *primitiva* (la unidad más pequeña que reproduce la simetría total del sistema).

$F(\mathbf{r})$ es periódica en el espacio real, con periodo $\mathbf{R}$. En consecuencia, requerimos $F(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = F(\mathbf{r})$.

$$F(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_k e^{i\mathbf{g}_k \cdot \mathbf{R}} F_k e^{i\mathbf{g}_k \cdot \mathbf{r}} = F(\mathbf{r}) \Leftrightarrow e^{i\mathbf{g}_k \cdot \mathbf{R}} = 1, \quad \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{R} = n2\pi \quad (20)$$

En un sólido cristalino, el vector $\mathbf{R} = \sum_i m_i \mathbf{a}_i$, donde $\{\mathbf{a}_i\}$ son los vectores de la base directa. Estos no necesariamente serán ortogonales. La definición para $\mathbf{g}_k = \sum_i n_i \mathbf{b}^i$, $\{\mathbf{b}^i\}$ serán los vectores de la base recíproca, y vendrán dados por:

$$\mathbf{b}^i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k} \quad (21)$$

Esto corresponde con la llamada base contravariante de análisis tensorial. Estos vectores tienen la peculiaridad de ser perpendiculares a superficies definidas por la base covariante (directa) (Nguyen-Schäfer y Schmidt, 2014). En consecuencia, el vector recíproco $[1,0,0]$ será perpendicular al plano real denotado $(1, 0, 0)$ (Fuentes-Cobas y Fuentes-Montero, 2008). Nótese también que las unidades de $\mathbf{b}^i$ serán $1/\text{longitud}$.

Es útil definir una construcción similar a la celda unitaria, pero dentro del mismo espacio recíproco. Dentro de las infinitas soluciones a este problema, la más práctica es indiscutiblemente la primera zona de Brillouin. La misma se define como la celda de Wigner-Seitz del espacio recíproco, y tiene la propiedad de que no contiene ningún par de puntos equivalentes, conteniendo a la vez todos los puntos no-equivalentes de la red. La utilidad de la red recíproca se debe a que permite una expresión más conveniente y natural para ciertas propiedades de los materiales.

2.2.6. El modelo de Krönig-Penney y el teorema de Bloch

Para abordar un material como el SmlG utilizando métodos de mecánica cuántica, resulta útil preguntarnos cómo plantear un modelo básico de cristal. La manera más natural es pensar en que, al ser el cristal un medio periódico, si una partícula se desplaza un múltiplo entero de parámetros de red en cada dirección fundamental, el punto al que llegue presentará exactamente el mismo potencial que aquel en el que estaba originalmente. Esto se expresa en la ecuación (22).

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n); \mathbf{r}_n = \sum_i n_i \mathbf{a}_i, \forall n \in \mathbb{Z} \quad (22)$$

Dado que el potencial tiene exactamente la misma periodicidad que la red cristalina, se puede escribir en la forma de una transformada de Fourier (Ibach y Lüth, 2009), como se muestra en la ecuación (23). En la misma, $\mathbf{G}$ es un vector perteneciente a la red recíproca. Es decir, tiene la forma $\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3, h, k, l \in \mathbb{Z}$.

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (23)$$

Recordemos ahora que cualquier función periódica puede representarse como una serie infinita de ondas planas. Se puede proponer, entonces la solución más natural a este sistema como una función de la forma expresada en la ecuación (24). En la misma, $\mathbf{k}$ es un punto en el espacio recíproco que respete las condiciones de frontera apropiadas para este tipo de caso.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (24)$$

Eventualmente, se llega al llamado teorema de Bloch (Ibach y Lüth, 2009), el cual demuestra que la función de onda de un sólido puede expresarse como el producto de dos funciones muy particulares.

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \quad (25)$$

Donde $u(\mathbf{r})$ es una función periódica que comparte la periodicidad del cristal, y el otro término es claramente una onda plana, de la forma que se presenta en la ecuación (18). La aparición del vector $\mathbf{k}$ en esta ecuación es particularmente significativa. Al pertenecer $\mathbf{k}$ al espacio recíproco, $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$ para algún $\mathbf{k}'$, pero existen infinitos $\mathbf{G}$ y $\mathbf{k}'$ que cumplen la misma condición y en consecuencia existen infinitos valores que generan un $\mathbf{k}$ dado. Por otra parte, la primera zona de Brillouin contiene todos los puntos no-equivalentes posibles. En consecuencia, para cualquier material cristalino, basta con calcular dentro de este conjunto reducido de puntos, para caracterizar completamente sus propiedades electrónicas.

2.2.7. Bandas electrónicas

Insertando la ecuación (25) en la ecuación de Schrödinger con un potencial periódico, podemos constatar que $E = E(\mathbf{k})$. Es decir, el espectro energético vendrá dado en función del vector que elijamos en el espacio recíproco. A cada $\mathbf{k}$ le corresponderá una superficie isoenergética, y el conjunto de estas da lugar a lo que se conoce como la estructura de bandas de un sólido.

Otra consecuencia natural del teorema de Bloch es la aparición de los llamados *gaps* o bandas prohibidas, espacios vacíos dentro del espectro energético de nuestro material. Particularmente

relevante es el comportamiento alrededor de los límites de las bandas de valencia y conducción. Cuando hay una región vacía entre estas dos bandas, es común decir que existe un *band-gap*⁵. Al ser una diferencia de energías, se le suele denotar E_g .

La presencia o ausencia de este *gap*, así como su tamaño, provee una manera de clasificar a los materiales por su comportamiento electrónico como metales (sin E_g), semiconductores (*gap* pequeño) o aislante (*gap* grande) (Hummel, 2013; Ibach y Lüth, 2009). Sin embargo, el ordenamiento magnético también ejerce una influencia sobre el movimiento de los electrones en un material, de manera que el *spin* debe ser considerado al momento de realizar cálculos.

2.2.8. La necesidad de aproximaciones dentro de la mecánica cuántica

A pesar de que la ecuación de Schrödinger permite describir apropiadamente la mayoría de los sistemas en una escala nanoscópica, no puede resolverse de manera exacta para átomos más complicados que el hidrógeno.

Se puede abordar el problema de manera numérica, pero el costo computacional es elevado, incluso con los recursos que se tienen hoy en día. Si se añade el hecho de que este es un campo de estudio que empezó a desarrollarse incluso antes de las primeras computadoras, y ha ido madurando junto a ellas, resulta natural que se cuente con diversas aproximaciones. Cada una tiene sus ventajas y desventajas, según su fundamento teórico. Sin embargo, la gran mayoría de ellas hace uso de uno de los resultados más útiles de la mecánica cuántica, el principio variacional.

2.2.8.1. El teorema variacional

Supongamos que tenemos una idea de función de onda para la solución de un sistema dado. Es posible demostrar que, si calculamos la energía correspondiente, esta será siempre mayor o igual a la del estado base del sistema (Levine, 2014). Utilizando la notación de Dirac, se puede expresar esta idea como:

$$E_{gs} \leq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (26)$$

De esta manera, la ecuación (26) provee un límite superior para la energía que se desea calcular. El valor correcto nunca será mayor al resultado computacional. Para obtener la mejor aproximación posible utilizando una propuesta de solución, habrá que minimizar. Esto pudiera parecer aparentemente sencillo, pero tenemos que recordar que la dimensión de un sistema de N electrones interactuantes con dependencia del tiempo, será $3N + 1$ variables (3 coordenadas espaciales para cada partícula y la coordenada temporal), junto con N coordenadas de *spin*. Esto implica una que el problema a resolver tendrá $4N + 1$ dimensiones.

⁵ En español el término utilizado suele ser “ancho de banda prohibida”. Sin embargo, se prefiere *band-gap* en virtud de ser más corto, sencillo y común en la literatura.

2.2.8.2. Hartree-Fock

Una de las primeras aproximaciones desarrolladas para mecánica cuántica es el método de Hartree-Fock. En ella, se supone que los estados de sistemas multielectrónicos pueden construirse a partir de estados monopartícula, en la forma del determinante de Slater introducido en la sección 2.2.2.1 (Levine, 2014).

En el método de Hartree-Fock, el Hamiltoniano del sistema de N partículas se divide en N Hamiltonianos, cada uno conteniendo operadores de sólo una de las partículas. Se asume también que cada electrón se mueve en el campo promedio generado por el resto de las cargas, y que este puede aproximarse por medio de un potencial efectivo V_{eff} . Esto constituye la aproximación de partículas independientes (Tsuneda, 2014).

En el formalismo de Hartree-Fock se introduce una variedad de operadores. Asimismo, se requiere definir funciones de base para desarrollar las funciones de onda. Sin embargo, para nuestro interés, basta saber que eventualmente se llega a una pseudo-ecuación de eigenvalores.

$$\mathbf{F}\mathbf{C}_i = \epsilon_i \mathbf{S}\mathbf{C}_i \quad (27)$$

Donde $\mathbf{F}$ es el operador de Fock, $\mathbf{C}_i$ es el vector columna de coeficientes de las funciones de base, y $\mathbf{S}$ es una matriz que contiene el traslape entre orbitales. El análisis cuidadoso del problema bajo el formalismo de matrices de densidad nos lleva a la conclusión de que, utilizando funciones de base ortonormales, el problema a resolver será

$$|\mathbf{F}' - \epsilon_i \mathbf{1}| = 0 \quad (28)$$

Donde $\mathbf{F}'$ es el operador de Fock en términos de funciones de onda ortonormales, y $\mathbf{1}$ es la matriz identidad. La gran ventaja del método radica en que se puede plantear en términos de matrices, las cuales son fáciles de implementar en computadoras tradicionales. Si bien esto hace parecer la solución relativamente sencilla, es intensiva computacionalmente.

La principal desventaja del método de Hartree-Fock radica en que no considera en ningún momento efectos de correlación entre electrones, que son fundamentales para la descripción tanto de sólidos como moléculas (Tsuneda, 2014). Una consecuencia importante es que sobreestima el valor de E_g . Asimismo, es un método computacionalmente intensivo, limitando sus aplicaciones a moléculas relativamente sencillas.

2.2.9. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT por las siglas en inglés de *Density Functional Theory*) parte de los dos teoremas Hohenberg y Kohn (Hohenberg y Kohn, 1964). El primer teorema tiene un significado físico profundo, pues demuestra que existe una equivalencia uno a uno entre la *densidad electrónica*, la cual se define en la ecuación (29), y la función de onda que buscamos en cualquier sistema. Se trata de un resultado físicamente intuitivo, y que cambia de paradigma, pues implica cambiar el problema fundamental de la mecánica cuántica. Además, mientras que

la función de onda tiene, como mencionamos en la sección anterior, un total de $4N + 1$ coordenadas, la densidad electrónica sólo depende de las 3 variables espaciales y el tiempo.

$$\eta(\mathbf{r}) = N \int d^3\mathbf{r}_2 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (29)$$

Esto se basa en que Hohenberg y Kohn demostraron que, si conocemos la densidad electrónica del estado base, podemos deducir el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ en el que se mueven los electrones, al nivel de una constante. Además, este resulta ser que $V_{ext} = V_{ext}[\eta(\mathbf{r})]$. Es decir, el potencial es un *funcional* de la densidad. Si conceptualizamos un sistema cuántico, este sólo puede diferir en el número total de electrones, N , y el potencial antes mencionado, $V_{ext}(\mathbf{r})$. Y dado el teorema de existencia y unicidad de las soluciones a una ecuación diferencial, sabemos que sólo hay una solución exacta para cada potencial externo. En consecuencia, hay una relación uno a uno entre la función de onda y la densidad electrónica.

Un análisis a consciencia revela que en la ecuación de Schrödinger independiente en el tiempo (ecuación (2)), la función de onda, la energía cinética, el potencial de interacción y la energía total, son funcionales del potencial externo. Pero este es, a su vez, un funcional de la densidad. En consecuencia, función de onda, energía cinética, energía total y potencial de interacción son todos *funcionales de la densidad*, de ahí el nombre de la teoría.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn consiste en la demostración de que el principio variacional se extiende al trabajar con la densidad. La densidad correcta para el estado base minimizará siempre el funcional de la energía, expresado en la ecuación (31), donde $\Psi'(\mathbf{r})$ y $\eta'(\mathbf{r})$ son una función de onda y densidad electrónica incorrectas. Esto nos permite aplicar procedimientos de minimización para encontrar la densidad electrónica correcta.

$$E[\eta(\mathbf{r}); V_{ext}[\eta(\mathbf{r})]] = T[\eta(\mathbf{r})] + V[\eta(\mathbf{r})] + \int \eta(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (30)$$

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E[\eta'(\mathbf{r})] > \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[\eta(\mathbf{r})] \quad (31)$$

2.2.9.1. Las ecuaciones de Kohn-Sham

A pesar del profundo significado físico de los teoremas de Hohenberg y Kohn, no dan indicios de cómo encontrar la densidad electrónica correcta para el estado base. Es aquí donde entran en juego las ecuaciones de Kohn-Sham, quienes resolvieron esta cuestión cambiando de un sistema de partículas *interactuantes*, a uno *no-interactuante* (Kohn y Sham, 1965). Además, demostraron que lo único que no conocemos acerca de estos sistemas es un término llamado *potencial de intercambio-correlación* V_{xc} . A raíz de ello, gran parte de la investigación respecto a DFT se ha centrado en encontrar dicho potencial.

2.2.9.2. Aplicando las ecuaciones de Kohn-Sham: intercambio y correlación

El término V_{xc} es una de las claves para conseguir buenos resultados al utilizar DFT. En consecuencia, se dedica un esfuerzo considerable al desarrollo de nuevos modelos, y la mejora de los actualmente disponibles. Generalmente, se les clasifica en base a la dependencia que presentan respecto a la densidad electrónica.

El modelo más simple se basa en el gas de electrones, y se llama aproximación de la densidad local (LDA del inglés *local density approximation*). Cuando se incluye el spin, se le nombra LSDA, en consecuencia. Es un modelo simple, que pudiéramos esperar fallara a la menor complicación. Sin embargo, funciona sorprendentemente bien, incluso en casos donde se esperaría lo contrario. Su principal problema radica en que contiene una auto-interacción que claramente va contra la física del sistema (Martin, 2004). La expresión analítica se presenta en la ecuación (32).

$$E_{exchange}^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (32)$$

El siguiente nivel de aproximación son las aproximaciones del gradiente generalizado (GGA del inglés *generalized gradient approximation*). Existen distintas formulaciones, la más prominente siendo la de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE), pues combina exactitud y simplicidad conceptual (Perdew et al., 1996). En este sentido, el desarrollo de este nivel de teoría ha jugado un papel fundamental en la adopción práctica de DFT (Martin, 2004). Dentro de sus principales limitaciones encontramos una tendencia a sobreestimar la energía de enlace sólidos, dando lugar a parámetros de red demasiado pequeños, sobreestimación de energías de cohesión, y una subestimación notable de E_g en aislantes y semiconductores (Hafner, 2008).

Dentro de los potenciales tipo GGA, la característica definitiva es que el intercambio-correlación no depende únicamente de la densidad en un punto, sino de su gradiente en el mismo (de ahí el nombre). Esto es más fácil de entender viendo su expresión general, dada en la ecuación (33).

$$E_{xc}^{GGA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, \dots) \quad (33)$$

2.2.10. Pseudopotenciales: simplificando el problema

A pesar de que el teorema de Hohenberg y Kohn nos permite simplificar el problema de varios cuerpos, hay ocasiones en las que sigue siendo deseable reducir el número de términos a calcular. Esto es particularmente prominente al avanzar en la tabla periódica, pues para estos átomos los electrones cercanos al núcleo están altamente localizados, y tienen una influencia casi nula sobre las propiedades generales del átomo en cuestión.

En vista de dichos resultados, es natural preguntarse ¿se puede reemplazar la llamada región del *core* por un potencial efectivo, que tome en cuenta el apantallamiento de la interacción de Coulomb que sienten los electrones de valencia? De ahí nace el concepto de pseudopotencial.

La idea central detrás es entonces reemplazar un problema por otro, menos complicado (Martin, 2004).

El método de pseudopotenciales no siempre ha sido práctico. Las primeras implementaciones daban lugar a cálculos que eran incluso más tardados de realizar que el problema original. Otros de los problemas principales que llegan a encontrar al aplicar el concepto son falta de transferibilidad, precisión demasiado baja, estados “fantasma” y la pérdida de información fuera de la región delimitada como valencia.

Sin embargo, con el paso del tiempo se ha refinado la definición, dando lugar a técnicas avanzadas, como los llamados pseudopotenciales con conservación de norma (Hamann et al., 1979) (NCPD del inglés *norm-conserving pseudopotentials*), seguida de los “ultrasuaves” (Blöchl, 1990; Vanderbilt, 1990) (USPP del inglés *ultrasoft pseudopotentials*), avances que proveen una manera sistemática de construir pseudopotenciales, simultáneamente acelerando los cálculos y mitigando los problemas antes mencionados.

2.2.11. Conservando todos los electrones: ondas planas aumentadas por proyectores

A pesar de los avances considerables dentro del método de pseudopotenciales, siguen presentando problemas en ciertas situaciones. Particularmente la descripción de sistemas magnéticos, átomos con una capa 4f semillena, así como la antes mencionada cuestión de estados en la llamada región del *core*.

Una de las técnicas más modernas y eficientes disponibles actualmente elabora sobre la idea del pseudopotencial, mitigando o eliminando varios de sus principales limitaciones, al tiempo que conserva sus fortalezas. Se trata del método de ondas planas aumentadas por proyectores** (PAW del inglés *projector-augmented waves*).

El método PAW conserva la función de onda completa, al momento que mantiene la ventaja de utilizar operadores que actúan sólo sobre una región de valencia delimitada. Para esto, se introduce una transformación lineal T que lleva de una función de onda “suave” para la región de valencia $|\tilde{\psi}\rangle$ a la función de onda completa $|\psi\rangle$. Intuitivamente, resulta evidente que fuera de la región que correspondería al *core*, la transformación debe ser la identidad. Entonces:

$$T = \mathbf{1} + T_0 \quad (34)$$

Se pueden expandir las funciones de onda en términos de una combinación lineal de ondas parciales m

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\psi}_m\rangle \quad (35)$$

$$|\psi\rangle = \sum_m c_m |\psi_m\rangle \quad (36)$$

Los coeficientes c_m son cruciales para el funcionamiento del método. Esto se hace por medio de un conjunto de operadores de proyección $\tilde{p}$, de ahí el nombre del método. Los coeficientes y la forma de la transformación son bajo esta definición:

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi}_m \rangle \quad (37)$$

$$T = \mathbf{1} + \sum_m \{ |\psi_m\rangle + |\tilde{\psi}_m\rangle \} \langle \tilde{p}_m | \quad (38)$$

La utilidad de esta transformación sale a la luz al señalar que, a raíz de que se tiene una transformación que nos lleva de la función de onda completa a una pseudizada, es posible reescribir *cualquier* operador del problema original en el problema reducido, sin perder información. La transformación se presenta en la ecuación (39):

$$\tilde{A} = T^\dagger \hat{A} T \quad (39)$$

El desarrollo del método PAW, así como de los distintos tipos de pseudopotenciales, ha ayudado a que hoy en día los cálculos de primeros principios sean altamente reproducibles, independientemente del código utilizado (Lejaeghere et al., 2016). Esto es, por supuesto, uno de los objetivos principales en cualquier rama de la ciencia, y permite calcular con la confianza de que los resultados obtenidos van a ser representativos.

2.2.12. Materiales fuertemente correlacionados: el modelo de Hubbard

El modelo de DFT tradicional tiene dos fallas particularmente prominentes, y estrechamente relacionadas. Por un lado, la gran mayoría de los potenciales de intercambio-correlación disponibles actualmente tienden a deslocalizar en exceso los electrones de valencia. Esto es una consecuencia de que suelen derivarse partiendo de modelos cercanos al gas de electrones, dándoles un comportamiento metálico.

Si bien este efecto resulta razonable al momento de describir átomos cuyos niveles de valencia están constituidos por niveles s o p, es una descripción que fracasa estrepitosamente al intentar describir átomos donde electrones d o f, altamente localizados, participan activamente. Esto es particularmente cierto para los lantánidos (dentro de los cuales encontramos al Sm), así como metales de transición con capas d semillenas (como es el Fe). Formalmente, el error radica en no considerar los efectos de correlación entre electrones d o f, según sea el caso.

Esta deslocalización excesiva de los electrones internos contribuye al otro gran problema de DFT: su inevitable subestimación del *band-gap*. Esto se ve afectado, asimismo, por el hecho de que DFT es una teoría del estado base, para el cual es formalmente exacta, pero estamos intentando utilizarla para calcular estados virtuales. Es todo un logro que, a pesar de subestimar el valor del

ancho de banda prohibida, en general se pueden reproducir correctamente las tendencias y forma de las bandas.

Sin embargo, y como es de esperarse, existen casos en los que se requiere una descripción más fidedigna de la estructura electrónica. En esta clase de situaciones, se presentan distintas soluciones, la más sencilla de las cuales es la aplicación del modelo de Hubbard, dando lugar al método llamado DFT+U⁶, cuyo nombre deriva del llamado parámetro U de Hubbard, que se introduce como parte de un término energético adicional en el Hamiltoniano del sistema.

2.2.12.1. Segunda cuantización: los operadores de creación y aniquilación

En el tratamiento típico del oscilador armónico cuántico a nivel de pregrado, suelen introducirse los operadores de creación y aniquilación, u “operadores escalera”. Estos se definen a partir de los operadores posición y momento, de tal manera que nos permiten expresar de otra forma el Hamiltoniano del sistema. Su utilidad radica en que permiten inferir propiedades del sistema, sin resolverlo analíticamente.

Dicha simplicidad hace deseable la implementación de un formalismo similar para los electrones dentro de átomos multielectrónicos. Sin embargo, se puede demostrar que dichos operadores siguen una distribución de Bose-Einstein. Es decir, describen *bosones*, mientras que en nuestro caso queremos describir *fermiones* (Bes, 2012).

Resulta que existe un conjunto análogo de operadores, llamados $\hat{c}_{j\sigma}^\dagger$ y $\hat{c}_{j\sigma}$, los cuales representan (respectivamente) la creación y aniquilación de un electrón en el sitio j , con spin σ . Se caracterizarán los estados utilizando los números de ocupación $n_{j,\sigma}$, dando la forma $|n_{1\uparrow}, n_{2\uparrow}, \dots, n_{N\uparrow}, n_{1\downarrow}, n_{2\downarrow}, \dots, n_{N\downarrow}\rangle$. Para que la descripción sea apta para un sistema fermiónico, deben de cumplirse las relaciones de anticonmutación:

$$\{\hat{c}_{j\sigma}, \hat{c}_{l\sigma'}^\dagger\} = \delta_{j,l}\delta_{\sigma,\sigma'} \quad \{\hat{c}_{j,\sigma}^\dagger, \hat{c}_{l,\sigma'}^\dagger\} = 0 \quad \{\hat{c}_{j,\sigma}, \hat{c}_{l,\sigma'}\} = 0 \quad (40)$$

Se verificará ahora que bajo estas condiciones se cumple el principio de exclusión de Pauli. Es decir, que se sigue la distribución de Fermi-Dirac. De la ecuación (40), resulta evidente que el $\hat{c}_{j,\sigma}^\dagger|0\rangle = |1\rangle$. Asimismo, $\hat{c}_{j,\sigma}|1\rangle = 0$. Una vez queda esto claro, se pueden utilizar los operadores para definir el operador número:

$$\hat{n} = \hat{c}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} \quad (41)$$

Sus eigenvalores son los números de ocupación (0 o 1) del estado $|n\rangle$. Teniendo todo esto, es posible expresar de manera elegante la física que necesitaremos al tratar el modelo de Hubbard.

⁶ En la práctica, es común referirse al método señalando el potencial de intercambio-correlación utilizado. Por ejemplo, “LSDA+U”, “GGA+U”, “PBE+U”, etc.

2.2.12.2. El Hamiltoniano de Hubbard

El modelo de Hubbard se obtiene a partir de consideraciones relativamente sencillas. La intención es describir los electrones en un sólido. Primeramente, se toma la aproximación de Born-Oppenheimer. Asimismo, y por simplicidad, se considerará un único nivel energético en esta discusión. En un cristal, se tendrá un arreglo ordenado de átomos, a través de los cuales se tienen que distribuir los electrones. Resulta evidente entonces, que cada sitio de la red puede estar desocupado, ocupado por un electrón con spin-arriba, ocupado con un electrón spin-abajo, u ocupado por dos electrones con direcciones de spin diferentes.

Pensemos ahora en las interacciones que determinarán el arreglo más conveniente. Tendremos, naturalmente, un término de energía cinética. En aras de mantener la sencillez de la representación, se considera que los electrones sólo pueden transportarse a primeros vecinos, en una generalización del llamado modelo *tight-binding* ("The Hubbard model at half a century", 2013). Este movimiento puede representarse de una manera natural mediante los operadores de creación y aniquilación, modulando la misma por un factor t , el cual tendrá que ver con el traslape de las funciones de onda.

$$\hat{T} = -t \sum_{\langle j,l \rangle, \sigma} \left(\hat{c}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{l,\sigma} + \hat{c}_{l,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} \right) \quad (42)$$

La otra componente faltante es la interacción entre electrones. Esta será tomada en cuenta únicamente mediante un potencial tipo Coulomb apantallado. El modelo de Hubbard se basa en la idea de que la repulsión entre electrones será máxima cuando intenten ocupar el mismo estado. Se considera entonces que, si un nivel está desocupado, o contiene un solo electrón, la interacción será nula. Si, sin embargo, el nivel se encuentra ocupado por electrones con ambas direcciones de spin, tendrá un valor U , el llamado parámetro de Hubbard. Esto, de nuevo, se expresa de manera natural en segunda cuantización.

$$\hat{V} = U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \quad (43)$$

Podemos juntar las ecuaciones (42) y (51), para obtener el Hamiltoniano de Hubbard:

$$\hat{H}_{Hub} = -t \sum_{\langle j,l \rangle, \sigma} \left(\hat{c}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{l,\sigma} + \hat{c}_{l,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} \right) + U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \quad (44)$$

La ecuación (54) resume de manera elegante la física del sistema: el primer término intercambia las posiciones de dos electrones, mientras que el segundo hace que se repelan, de acuerdo con el valor del parámetro U (Jones et al., 2011). De esta manera, conseguimos que se *localicen* los orbitales d o f, mejorando nuestra descripción de su comportamiento, y contrarrestando el error implícito de los funcionales de DFT. Típicamente, este término sólo se aplica a orbitales

determinados, preservando la deslocalización esperada en orbitales s y p. Dependiendo de la implementación, pueden aplicarse valores distintos a cada átomo, e incluso a cada orbital.

2.2.13. Determinación del parámetro U: método de la respuesta lineal

En términos generales, hay distintas vías aceptables para la determinación del parámetro U. La primera, y probablemente la más común, consiste en tratar al sistema de manera semi-empírica, intentando que la estructura electrónica se acerque lo más posible a la observada experimentalmente. Esto suele hacerse a través de la estructura de bandas, y específicamente del valor del ancho de banda prohibida.

Sin embargo, al ajustar el valor semi-empíricamente, en lugar de en base a consideraciones físicas, se corre el riesgo de introducir efectos indeseados al sistema, como valores negativos en ciertas transiciones (Xie et al., 2017). Bajo este marco, Cococcioni y De Gironcoli introdujeron un método de respuesta lineal para el cálculo del parámetro (Cococcioni y De Gironcoli, 2005).

En esta propuesta, se considera la introducción de una pequeña perturbación a los orbitales cuya descripción se desea mejorar. Se requiere un cálculo autoconsistente previamente convergido sobre el sistema sin perturbar, del cual se toma la densidad inicial. Posteriormente, se calcula el sistema perturbado de manera no-autoconsistente (sin variar la densidad de carga) y autoconsistente. De estos se obtiene la respuesta de los números de ocupación, dando lugar a las llamadas χ^0 y χ .

$$\chi_{ij} = \frac{\partial n_i}{\partial \alpha_j^{scf}} \quad (45)$$

$$\chi_{ij}^0 = \frac{\partial n_i}{\partial \alpha_j^{nscf}} \quad (46)$$

Donde α es una pequeña perturbación energética análoga a U, del orden de décimas de eV. El proceso se repite para distintos valores de la perturbación. De aquí la definición de las funciones de respuesta como matrices. Sin embargo, este procedimiento rápidamente se vuelve complicado al aumentar el tamaño de la celda unitaria, de modo que resulta útil realizar una aproximación. A primer orden, podemos quedarnos solamente con la traza, pues el efecto de la perturbación sobre otros orbitales se espera sea pequeño. El parámetro U puede entonces calcularse de manera analítica mediante un ajuste lineal a la traza de las funciones de respuesta, de acuerdo con la ecuación (47).

$$U = \chi_0^{-1} - \chi^{-1} \quad (47)$$

2.2.14. Ecuación de Dirac

Para concluir con la mecánica cuántica, es importante señalar que la ecuación de Schrödinger no representa el caso más general dentro de la mecánica cuántica. Para átomos más pesados, toman importancia efectos relativistas, y es pertinente utilizar la ecuación de Dirac (48).

$$i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu\Psi(x) - mc\Psi(x) = 0 \quad (48)$$

En la ecuación (48) las funciones de onda son los espinores de la ecuación (16), de ahí el uso de notación tensorial. Se trata de una ecuación más fundamental, que en el límite no-relativista nos regresa la ecuación de Schrödinger. Asimismo, resolverla es bastante más complicado computacionalmente hablando, de modo que sólo su uso es esporádico.

Específicamente, esta ecuación suele explorarse cuando los efectos de acoplamiento spin-órbita toman importancia, o cuando se quiere describir el caso de magnetismo no-colinear. En el caso de este trabajo, vale la pena explorar esta opción debido a la presencia de Fe y Sm, pero se evitará su uso de ser posible.

2.2.15. Síntesis de materiales cerámicos: obteniendo $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

El análisis teórico, por supuesto, carece de sentido sin un respaldo experimental, sobre todo en el caso de un material previamente estudiado. En este sentido, resulta importante el desarrollo de una metodología que permita la obtención de muestras monofásicas de la fase deseada. Con este objetivo, se decidió $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ utilizando métodos químicos. Existe una variedad de rutas que se puede seguir para la obtención de materiales cerámicos, que pueden ser más apropiadas para una familia específica de materiales que para otros, además de tener ventajas intrínsecas del método en sí. Esto se ilustra en la Tabla 1.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los principales métodos de síntesis para materiales cerámicos (Byrappa y Yoshimura, 2001; Cushing et al., 2004; Danks et al., 2016; Deganello y Tyagi, 2018; Reddy et al., 2011; Varma et al., 2016).

	Estado sólido	Sol-gel	Coprecipitación	Hidrotermal	Combustión
Control composicional	Pobre	Excelente	Bueno	Bueno-excelente	Bueno-excelente
Control sobre la morfología	Pobre	Moderado	Moderado	Bueno	Moderado
Reactividad de precursores	Pobre	Buena	Buena	Buena	Excelente
Calcinación	Sí	Sí	Sí	No	Sí
Cristalinidad del producto	Baja	Excelente	Buena	Excelente	Excelente

Tomando en cuenta lo anterior, se decidió continuar con los métodos de síntesis sol-gel modificado con PVA y combustión. Esto en virtud de que ambos proveen un producto

homogéneo, y destacan como rutas de síntesis particularmente apropiadas para la síntesis de compuestos ternarios.

2.2.15.1. La síntesis sol-gel

Las síntesis químicas en solución (coprecipitación, hidrotermal, solvothermal, sol-gel), emergen como una alternativa a los métodos de estado sólido, los cuales presentan una variedad de desventajas, principalmente la dificultad para obtener una fase pura, y la falta de control sobre la morfología. Las principales ventajas de sol-gel radican en la posibilidad de producir un material de estado sólido a partir de un precursor químicamente homogéneo (solución). Es esto lo que le permite obtener óxidos ternarios y cuaternarios a menores temperaturas y con tiempos de síntesis más cortos. También permite un mayor control sobre tamaño y morfología. Sin embargo, en la realidad el precursor químicamente homogéneo no asegura que la reacción lo sea. En consecuencia, se han desarrollado distintas variantes para evitar la segregación de fases.

Se define la química sol-gel (Danks et al., 2016) como la preparación de polímeros inorgánicos o cerámicos a partir de una solución, mediante la transformación de precursores líquidos a un “sol”, y finalmente a una estructura de red llamada “gel”. El sol se define como una suspensión coloidal. Es decir, una dispersión de una fase en otra, donde al menos una de las dimensiones de las moléculas dispersas está entre 1nm y 1µm. El gel, por su parte, es una red 3D no fluida que se extiende en un fluido. Se distinguen varios tipos, según la naturaleza de éste.

Hay reportes de la síntesis del YIG por métodos sol-gel, principalmente en sus variantes de Pechini (Barrón-López et al., 2019) y sol-gel con ácido cítrico (Nguyet et al., 2012; Opuchovic et al., 2017), siendo en consecuencia una de las rutas más prometedoras para conseguir muestras que presenten únicamente la presencia de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Específicamente, se decidió utilizar el llamado sol-gel asistido por PVA, o método del precursor polimérico. Se trata de una variante del método de Pechini, que involucra formar un polímero que contenga a los cationes metálicos para fijarlos. Si la principal ventaja de Pechini es la dispersión de los cationes metálicos al formarse una red polimérica, ¿por qué no mejor partir de un polímero que tenga grupos hidrofílicos y nucleofílicos? El reactivo más utilizado para realizar esta función es el polivinil alcohol (PVA), que se presenta en la Figura 4.

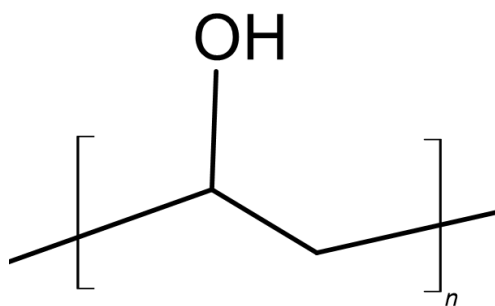


Figura 4. Unidad de repetición del PVA. Generada utilizando el programa ChemSketch.

En este método, se tienen soluciones (típicamente acuosas) de sales metálicas (como los nitratos) con el PVA, el cual actúa como un agente quelante que interactúa con los iones

presentes en la mezcla, formando un precursor homogéneo, el cual se calienta a temperaturas moderadas para formar el gel. Este típicamente se seca, y después se calcina en un horno para obtener el óxido cerámico. A veces se obtiene el polvo del gel antes del último tratamiento térmico.

El polímero permite obtener partículas muy pequeñas ($\sim 25\text{nm}$) incluso en óxidos cuaternarios como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Sun y Oh, 1996). Este control se atribuye a la interacción de los grupos hidroxilos del PVA con los iones metálicos. En el BiFeO_3 , se reporta incluso una relación entre la proporción de metales y grupos hidroxilo del PVA con la homogeneidad de partículas y pureza de fase (Liu et al., 2010). El mayor beneficio del método es que el grupo nucleofílico del polímero interacciona con los iones metálicos, formando el gel homogéneo que restringe la nucleación y crecimiento, generando las nanopartículas cerámicas. La Figura 5 muestra de manera gráfica la ruta de síntesis seguida en este método, así como detalles importantes a considerar durante la misma.



Figura 5. Ruta de síntesis para el método sol-gel + PVA.

2.2.15.2. Síntesis de materiales mediante combustión

La otra ruta propuesta para obtener una fase pura de SmIG es la síntesis por combustión (SCS por las siglas en inglés de *Solution combustion synthesis*), la cual comparte principios con la química de propulsores utilizada en cohetes, así como sol-gel, si bien es un proceso más rápido que esta última. En términos generales, se requiere un agente oxidante, y un combustible. Para la primera función se suelen elegir nitratos metálicos, debido tanto a su capacidad oxidante como alta solubilidad en agua (Deganello y Tyagi, 2018). Por su parte, el combustible puede en principio ser cualquier compuesto orgánico que sea capaz de formar complejos con los cationes metálicos (Varma et al., 2016).

Típicamente, se distinguen principalmente tres pasos en la síntesis: la preparación de la mezcla, la formación del gel y la combustión del mismo (Deganello y Tyagi, 2018). Posteriormente y dependiendo del material que se desee obtener, suele ser necesaria una calcinación, para obtener la fase deseada (Deganello et al., 2009). Estos se representan esquemáticamente en la Figura 6.

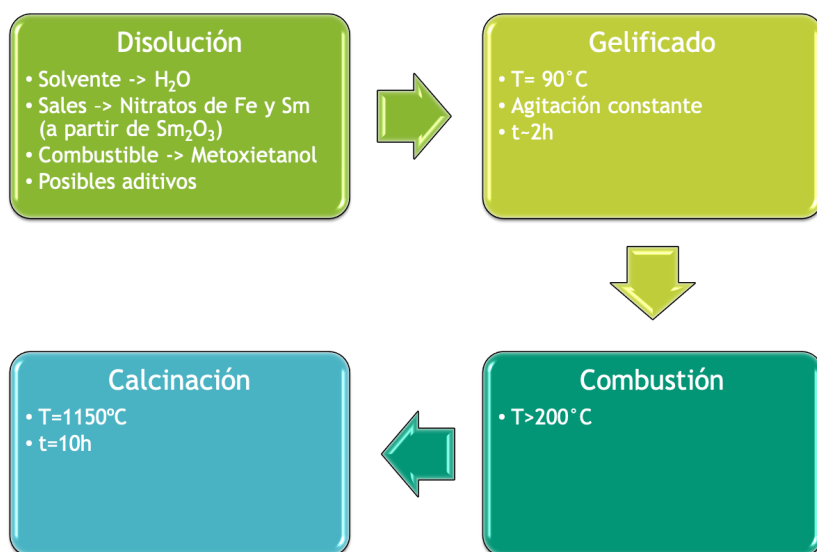


Figura 6. Ruta de síntesis por combustión.

Como es de esperarse, la elección de combustible juega un papel fundamental. El requisito de que forme complejos con los cationes metálicos obedece a que se quiere formar un gel lo más homogéneo posible, particularmente en el caso de compuestos con más de dos componentes. De esta manera, se evita la segregación de los precursores (Wen y Wu, 2014).

Vale la pena analizar un poco más el proceso de combustión. Una vez que se lleva el gel a la temperatura necesaria para desencadenarla, esta ocurre en la forma de una onda, que parte de un área pequeña y se va propagando por el medio de reacción (Varma et al., 2016). Llegando a este punto, la combustión es autosostenible, sin requerir de fuentes de energía externa.

Dentro de las ventajas de la síntesis por combustión, encontramos principalmente su simplicidad, reproducibilidad, rapidez, escalabilidad, versatilidad y eficiencia (Deganello y Tyagi, 2018). Asimismo, se obtiene una morfología caracterizada por una alta porosidad, la cual puede ser útil para aplicaciones en campos como catálisis, almacenamiento y conversión de energía, así como sensores de gases (Wen y Wu, 2014).

2.2.16. Caracterización de materiales

2.2.16.1. Difracción de rayos-X y refinamiento Rietveld

Para estudiar a profundidad una estructura cristalina dada es necesario asegurar la pureza de las muestras analizadas. El método más común y estudiado para esto parte de la difracción de rayos-X (XRD por las siglas en inglés de *X-ray diffraction*). Se trata de una técnica versátil, que se puede utilizar tanto para monocristales como para policristales. Complementando este análisis con otras técnicas sensibles al arreglo cristalino, por ejemplo, microscopía electrónica, espectroscopía Raman o difracción de neutrones, es posible realizar un estudio a profundidad del material en cuestión.

En principio, para determinar una estructura compleja, lo ideal es realizar difracción en monocristales. Sin embargo, la obtención de un monocristal es un proceso caro, complicado, que

requiere condiciones muy específicas, y que en ocasiones resulta imposible dentro del alcance de las técnicas disponibles. En estas situaciones, una alternativa que puede alcanzar una calidad similar es la difracción de polvos, en conjunto con el método de Rietveld.

Esta técnica consiste en irradiar un polvo policristalino mientras se realiza un barrido angular. Al realizar esto, la radiación se difracta en un ángulo, y se mide la intensidad de dicha difracción, preferiblemente con un paso fino y un tiempo prolongado para minimizar el ruido. Dichas interacciones siguen la ecuación (49), mejor conocida como ley de Bragg (Ibach y Lüth, 2009; Kittel, 2004), cuya aplicación es válida para la difracción en cualquier sólido cristalino:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (49)$$

En esta ecuación, λ denota la longitud de onda de la radiación incidente, d la distancia entre planos atómicos de la red cristalina, y θ es el ángulo con el que incide la radiación. Un diagrama del fenómeno lo vemos en la Figura 7.

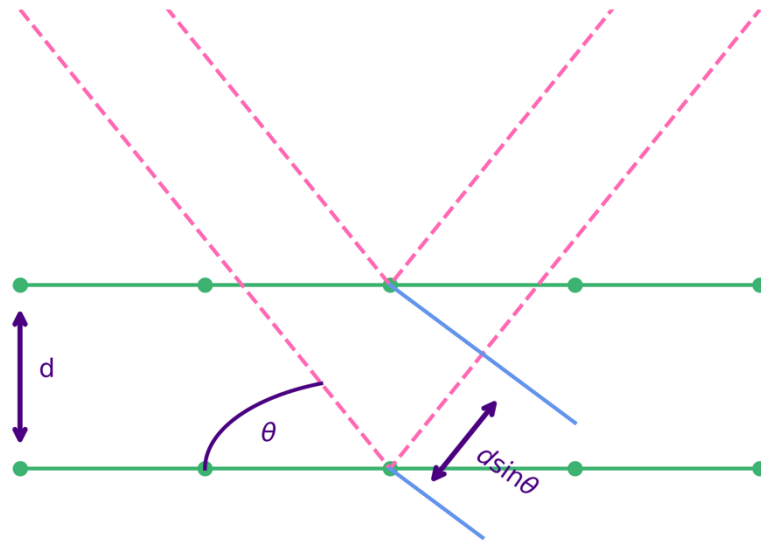


Figura 7. Representación esquemática de la difracción de Bragg. Autoría propia

En principio, poseer un patrón de difracción nos permite identificar completamente al material, a partir de los picos que se presentan. Sin embargo, en la práctica los picos se traslapan, ocasionando que esto no sea posible. El traslape puede ser consecuencia de distintos factores, entre ellos el ensanchamiento de picos debido a efectos de tamaño de partícula, microesfuerzos, mezclas de fases, entre otros. Es debido a esto que, durante mucho tiempo, se consideró que la mejor manera de resolver estructuras era utilizando materiales monocristalinos.

La situación cambió en 1967, cuando Rietveld (Rietveld, 1967) publicó el primer método para *refinar* la estructura cristalina de un material a partir de un patrón de difracción de polvos de

manera sistemática, estandarizando así el proceso. Si bien el desarrollo original era para el caso en el que la radiación incidente era neutrónica, rápidamente se extendió al caso de los Rayos-X. La contribución de Rietveld no fue solamente el desarrollo del método, sino que compartió sus programas con la comunidad científica, permitiendo la adopción masiva del mismo, reduciendo drásticamente el tiempo necesario para resolver la estructura de un material.

El método de Rietveld parte un modelo inicial, el cual debe ser una aproximación razonablemente buena a la estructura real. Los modelos utilizados se caracterizan mediante un conjunto de parámetros, los cuales gradualmente se van *refinando*, para realizar un ajuste al patrón de difracción experimental. Las intensidades de los picos respetan la simetría del sistema, y se calculan mediante la ecuación (50):

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (50)$$

En donde s denota el factor de escala, el término L_k contiene los factores de Lorentz, multiplicidad y polarización, F_k es el factor de estructura de Laue, e incluye también los factores de temperatura de los distintos átomos presentes en la estructura $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función que determina la forma de los picos alrededor del ángulo de Bragg $2\theta_k$, P_k describe la textura, A es el factor de absorción, que es constante en la geometría Bragg-Brentano, y finalmente y_{bi} es la intensidad del fondo en el ángulo $2\theta_i$ (Fuentes, 2004), calculada por medio de un polinomio de quinto grado. El índice k se asocia a los picos, mientras que i recorre los puntos del patrón.

La ecuación (50) es engañosamente simple, puesto que realmente cada término contiene su propio conjunto de parámetros. Específicamente, el factor de estructura es a su vez una función de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

Al final de cada ciclo, se calcula el residuo del ajuste, dado por la ecuación (51) (Young, 1995):

$$S_y = w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (51)$$

Donde y_i son las intensidades experimentales del patrón, y w_i los pesos asignados a cada una de ellas. El criterio más común para este término es $w_i = \frac{1}{y_i}$. En consecuencia, si refinamos N parámetros, S_y es una función de N parámetros, y tenemos un problema de optimización en el espacio correspondiente. El proceso de minimización no es trivial, y es propenso a toparse con falsos mínimos y puntos de silla. En consecuencia, es altamente sensible al camino seguido en el espacio N dimensional correspondiente a los valores refinados.

2.2.16.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman representa un complemento ideal a la información que provee la difracción de rayos-X. Su principio de funcionamiento es la dispersión Raman, una forma de

dispersión inelástica. Esto implica que se da cuando un haz de luz incide sobre una muestra, y cambia tanto de dirección como de energía. Típicamente, la energía del fotón dispersado será menor a la del incidente.

Para que el fotón disminuya su energía, tiene que transferir parte de esta al medio con el que interactúa (en nuestro caso, un material). Según la fuente de luz utilizada, se examinarán distintos niveles energéticos. En el caso de sólidos y una longitud de onda dentro del espectro visible, observaremos los modos vibracionales (fonones) de nuestra muestra.

Las transiciones asociadas al efecto Raman se describen en términos de *niveles virtuales* de energía, con una energía correspondiente a la de la radiación incidente ($h\nu_0$) (Nascimento, 2018). El material absorbe el fotón incidente, llevándolo al estado virtual. Inmediatamente, el material reemite la mayor parte de esta energía, regresando el fotón dispersado. La energía electrónica final del sistema será la misma que la inicial, pero habrá un cambio en su energía vibracional. Existen dos posibilidades. Si el cambio es positivo, la transición se llama Raman-Stokes. Si es negativo, Raman-anti-Stokes, como se ilustra en la Figura 8.

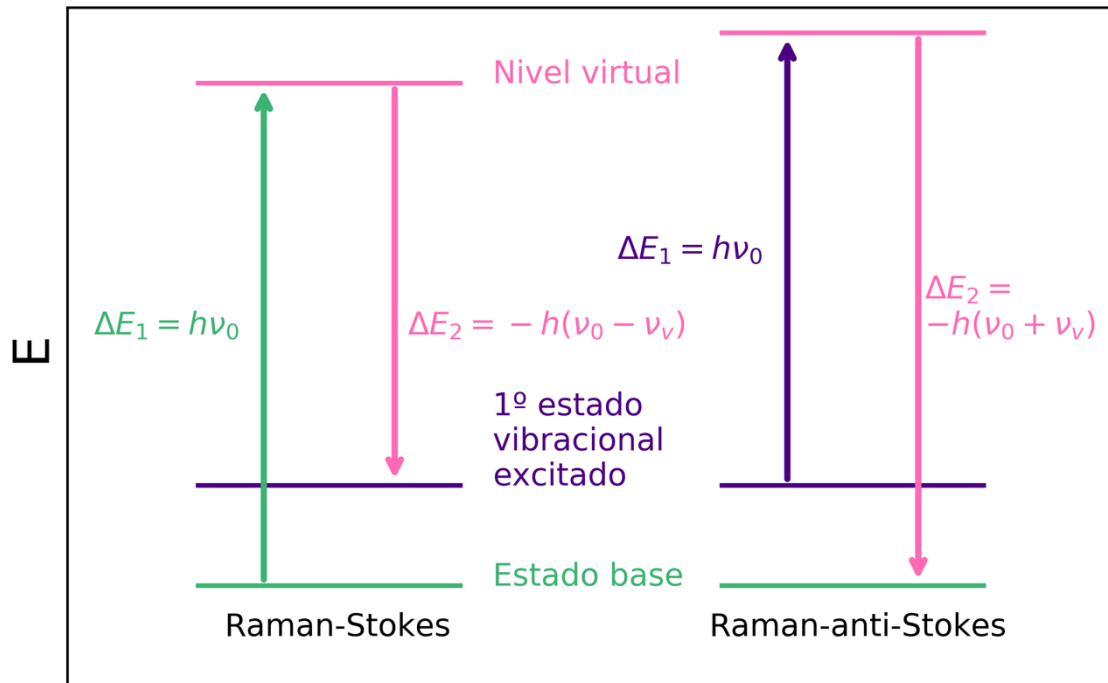


Figura 8. Diagrama de energías representando las distintas posibilidades de dispersión Raman. Autoría propia.

El esquema deja claro que, para caracterizar una transición, la cantidad más importante será la suma o resta de frecuencias, dependiendo de si tenemos el caso Stokes o anti-Stokes. En consecuencia, llamamos a las cantidades entre paréntesis divididas entre la velocidad de la luz desplazamiento Raman (Vandenabeele y Ando, 2013), y es en función de ellas que se realiza la medición de los espectros.

Para entender la relación entre estructura y espectroscopía Raman, resultan fundamentales las reglas de selección. Para que la dispersión Raman pueda ocurrir, se requiere un cambio de

polarizabilidad (Vandenabeele y Ando, 2013). Es decir, la transición energética debe de corresponder a estados cuya polarizabilidad sea distinta. La cristalografía nos enseña que esta condición está intrínsecamente ligada con la tabla de caracteres asociada al grupo puntual del material (Larkin, 2011), y en consecuencia de su grupo espacial y estructura cristalina. Es por este motivo que XRD y Raman pueden considerarse técnicas complementarias.

2.2.16.3. Microscopía electrónica de barrido

La idea central detrás del microscopio electrónico de barrido (SEM del inglés *scanning electron microscope*) es acelerar electrones utilizando una diferencia de potencial eléctrico (voltaje), enfocarlos y dirigirlos a la muestra que se desea estudiar. Al impactarse, interactúan tanto con los núcleos atómicos del material como con sus electrones, arrancando estos últimos, al tiempo que se generan también rayos-X. Los electrones arrancados (llamados electrones secundarios) llegan a un detector, el cual se encarga de analizar la información obtenida y provee una imagen superficial del espécimen (Zhou et al., 2007). El proceso seguido por el dispositivo se presenta en la Figura 9.

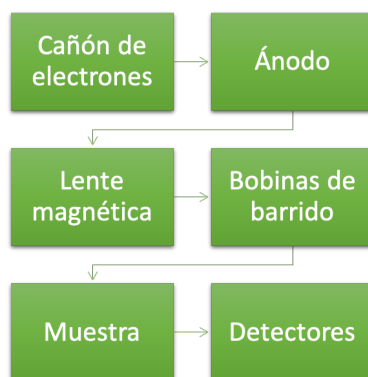


Figura 9. Esquema para el proceso de análisis en un SEM.

Además de los electrones secundarios (SE del inglés *secondary electrons*), también pueden medirse los llamados electrones retrodispersados (BSE del inglés *backscattered electrons*). Átomos de distinto número atómico presentan una densidad electrónica distinta al haz incidente, y en consecuencia dispersarán con intensidades diferentes, lo cual puede notarse en el detector. Lo mismo es cierto para distintos arreglos cristalinos. Es a raíz de esto que surge su utilidad, pues al ser sensibles a la composición y estructura del material, nos permiten un análisis cualitativo localizado de la muestra (McMullan, 1995).

2.3. Hipótesis

Basados en los antecedentes presentados anteriormente, se espera que el conjunto de caracterizaciones, modelado y refinamiento de la estructura cristalina confirme y sustente que el $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ no pertenece al grupo espacial $Ia\bar{3}d$, como se ha descrito hasta ahora, sino que tenga su mejor descripción en un grupo romboédrico.

2.4. Objetivos

2.4.1. General

Determinar el grupo espacial que mejor describa la estructura del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, mediante la caracterización de muestras monofásicas obtenidas en el laboratorio, en conjunto de cálculos derivados del modelado del SmIG mediante DFT.

2.4.2. Objetivos específicos:

- Sintetizar una muestra en fase pura del garnet $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.
- Caracterizar estructuralmente el material, mediante las técnicas de XRD, espectroscopía UV-Vis, y espectroscopía Raman.
- Modelar el material mediante métodos de estructura electrónica, basados en teoría del funcional de la densidad (DFT).

3. Metodología y desarrollo experimental

El presente capítulo detalla los distintos métodos, procesos y mediciones realizados para cubrir los objetivos detallados en la sección 2.4. Se distinguen principalmente dos partes de este trabajo: teórica y experimental. La teórica consistió en el modelado del SmIG utilizando métodos de mecánica cuántica, específicamente la teoría del funcional de la densidad (DFT), bajo el paradigma de las ondas planas aumentadas por proyectores (PAW). Para esto se utilizaron los programas *ABINIT* y *Quantum-Espresso*. La parte experimental, por su parte, consistió inicialmente en la optimización de la síntesis del *garnet* de samario-hierro, hasta obtener una fase pura. Las muestras monofásicas fueron a su vez caracterizadas, y los datos recabados analizados. Esta etapa fue la primera cronológicamente, de manera que resulta natural empezar por la misma.

3.1. Síntesis de materiales

En esta sección, se presenta al lector el procedimiento experimental seguido para la síntesis del SmIG. Se presentan brevemente los reactivos utilizados, así como los parámetros más importantes requeridos para la reproducción de cada uno de los procesos. Finalmente, se detallan también los tratamientos térmicos y equipos utilizados.

3.1.1. Sol-gel

Mediante este método, el objetivo fue obtener $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mediante la ruta sol-gel. Se utilizaron Sm_2O_3 (Aldrich, 99.9%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), ácido nítrico concentrado (HNO_3 , Sigma-Aldrich, 68-70%) y PVA (Sigma-Aldrich, 99%).

El procedimiento fue el siguiente: se preparó una solución 5% en peso de PVA mediante la disolución de 5 g de polímero 95 mL de agua tridestilada con agitación constante, manteniendo la mezcla a una temperatura de 80°C. Simultáneamente, se disolvió la cantidad estequiométrica de Sm_2O_3 (correspondiente a 10 g de producto) en HNO_3 , en una proporción 1:6 molar. A esta segunda solución se incorporó la cantidad estequiométrica de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Una vez homogeneizada la solución, se agregó la solución 5% de PVA, en una proporción tal que se tuviera una relación 1:1 $\text{M}^{3+}:\text{OH}^-$.

La mezcla final se homogeneizó, y se mantuvo a una temperatura de 80°C con agitación constante a 120 rpm, para conseguir la condensación de la solución. Una vez que el volumen se redujo significativamente (10% del volumen original), esta se transportó a otra parrilla, precalentada a 250°C, para secar el gel. Durante esta etapa, se observó la formación de una espuma, la cual dio lugar a un precipitado café rojizo. Al mismo tiempo, se liberaron gases. El sólido resultante se removió y molió utilizando un mortero de ágata, para calentarse de nuevo a 250°C durante 4 horas, con el propósito de eliminar vapores remanentes asociados al ácido nítrico.

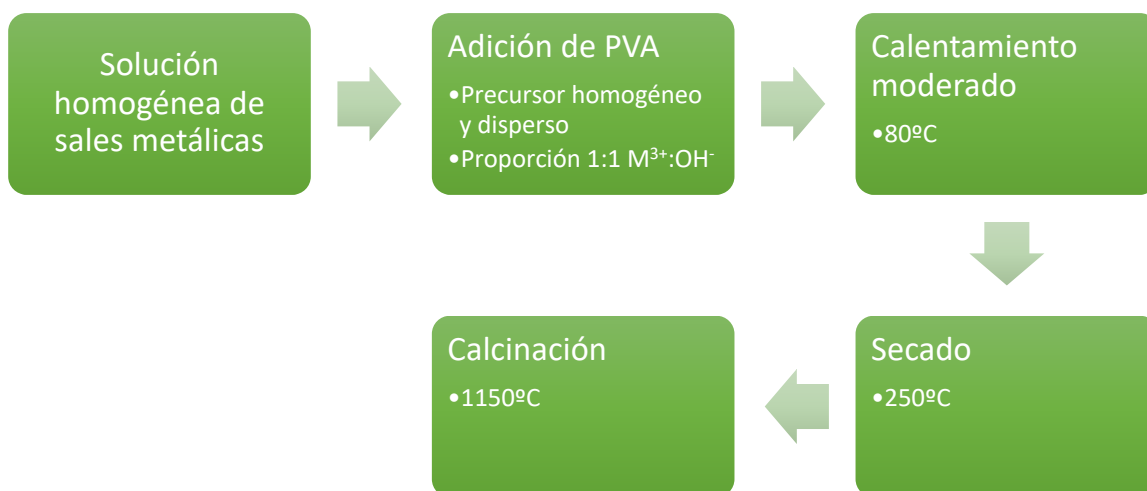


Figura 10. Proceso seguido para la síntesis de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mediante una ruta sol-gel.



Figura 11. Condensación de una solución utilizada para síntesis sol-gel.

Los polvos precursores obtenidos por este método se molieron de nuevo para homogeneizar su consistencia, y se calcinaron a una variedad de temperaturas, partiendo desde 850°C y hasta 1150°C, utilizando un horno de sinterizado Nabertherm P330. El tratamiento térmico realizado se ilustra en la Figura 12. La elección de la rampa de subida de 20 °C/min obedeció al deseo de evitar la formación de una cantidad detectable de la fase indeseada SmFeO_3 , de modo que disminuyera la temperatura de calcinación, de acuerdo con lo sugerido para el caso del YIG por Liu y colaboradores (Liu et al., 2018).

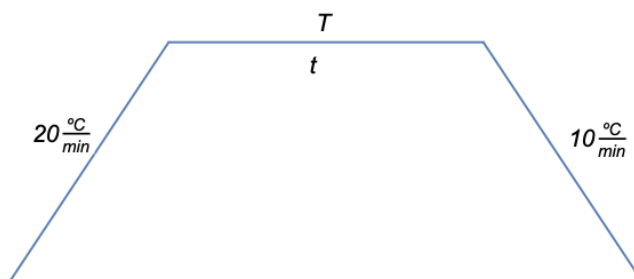


Figura 12. Rampas de calentamiento utilizadas en la etapa de calcinación para la síntesis sol-gel. T varía entre 850°C y 1150°C.

Tabla 2. Nomenclatura pertinente a las muestras sintetizadas utilizando la ruta sol-gel propuesta.

Muestra	T (°C)	t (h)
PVA-850	850	10
PVA-950	950	10
PVA-1050	1050	10
PVA-1150	1150	10
PVA-1150-4	1150	4

3.1.2. Combustión

En el caso de la síntesis por combustión, los reactivos utilizados fueron Sm_2O_3 (Aldrich, 99.9%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), ácido nítrico concentrado (HNO_3 , Sigma-Aldrich, 68-70%) y metoxietanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, J.T. Baker, 99.9%).

Para una síntesis típica, se disolvió el Sm_2O_3 en la cantidad estequiométrica de HNO_3 , y simultáneamente el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en metoxietanol (ME), utilizando una proporción 50:1 mL ME: g de producto. Dichas soluciones se mezclaron, agitando para homogeneizar. Acto seguido, se calentó la solución a aproximadamente 80°C. Se evaporó hasta que se tuvo un gel uniforme. Una vez conseguido esto, se elevó la temperatura de la parrilla de calentamiento a 300°C, para desencadenar una combustión autopropagada y controlada, de la que se obtuvo un polvo negro fino.

El producto de la combustión se molió, para después calcinarse a 1150°C, utilizando un horno de sinterizado Nabertherm P330, siguiendo un programa como el que se muestra en la Figura 12.

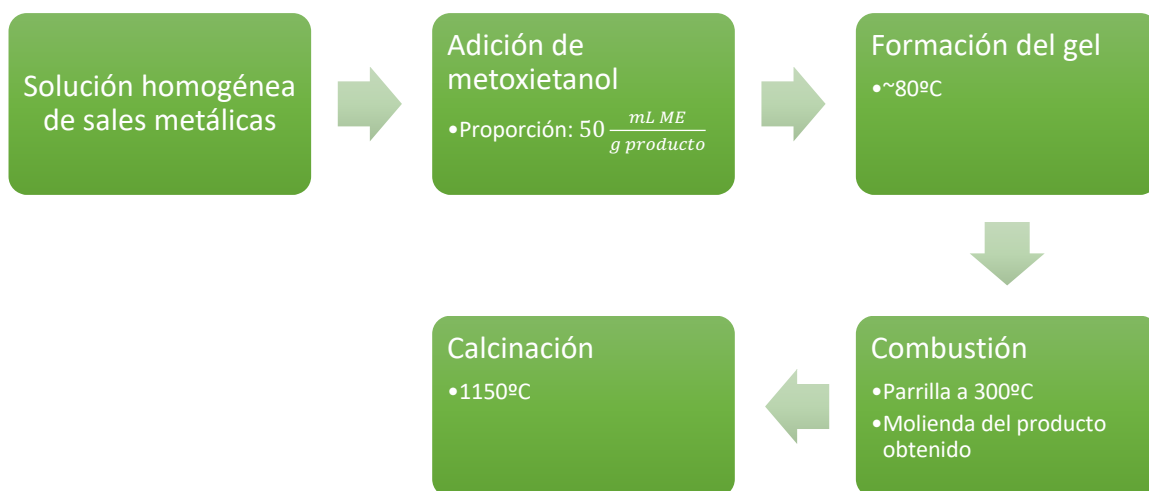


Figura 13. Procedimiento para la síntesis del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mediante combustión.

3.2. Caracterización de los materiales obtenidos

3.2.1. Difracción de rayos-X (XRD)

Todas las muestras se analizaron en un difractómetro de polvos marca Panalytical, modelo Empyrean disponible en el Departamento de Ingeniería de Proyectos (DIP) del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) de la Universidad de Guadalajara. Las mediciones se realizaron con un barrido en el ángulo 2θ de 10 a 80° , con un tamaño de paso de 0.013° y un tiempo de 60 ms paso⁻¹. El tamaño y tiempo de paso se eligieron conforme a lo reportado en distintos trabajos para los cuales también se realizó refinamiento Rietveld (Fop et al., s/f; Missyul et al., 2017; Wu et al., 2015).

3.2.2. Refinamiento Rietveld

La estructura cristalina del SmIG se refinó utilizando el programa Fullprof (Rodríguez-Carvajal, 1993). El refinamiento se realizó tanto con la descripción en los grupos espaciales $Ia\bar{3}d$, $R3$ y $R\bar{3}$. Se buscó una calidad del ajuste tal que $\chi^2 \leq 1.9$, sin que se observaran errores significativos en la región de los picos principales. Se utilizaron los patrones de difracción para las muestras calcinadas durante 4h. Un ejemplo de archivo PCR, utilizado para el refinamiento Rietveld, se presenta en el Anexo A.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó el SEM disponible en CUCEI, el cual es un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM). Las micrografías se obtuvieron utilizando un voltaje de aceleración de 10kV.

3.2.4. Espectroscopía UV-Vis

Para la caracterización mediante espectroscopía UV-Vis, se utilizó un espectrofotómetro marca Agilent, modelo Cary 300, el cual está equipado con una esfera de integración, y se encuentra disponible en el Laboratorio de Materiales y Sistemas Fotosensibles del DIP-CUCEI.

Las mediciones se realizaron en el modo de reflectancia difusa. Se realizaron mediciones tanto de absorbancia como de porcentaje de reflectancia. En ambos casos, el barrido la longitud de onda de la radiación incidente fue desde 800 nm (infrarrojo cercano) a 200 nm (ultravioleta), con un tamaño de paso de 0.3 nm y tiempo de 0.1 s por paso. La preparación de la muestra consiste primeramente en molerla, para obtener un polvo fino que se pueda compactar. El material se coloca en un portamuestras de plástico, hasta llenarlo perfectamente, para después compactarse con un vidrio. Finalmente, se coloca una ventana de cuarzo para fijar el material en su lugar.

Una vez obtenidos los datos, se utilizó el método de Kubelka-Munk (Abdullahi et al., 2016; López y Gómez, 2012) para calcular el valor del ancho de banda prohibida. Partiendo de la medición de reflectancia, se obtuvo la función $F(R)$, de acuerdo con la ecuación (52). posteriormente se graficó la curva de Tauc utilizando la ecuación (53), considerando la transición como directa ($n=0.5$), de acuerdo con la literatura (Liu et al., 2016). Se realizó una regresión lineal en la región de 2.38 a 2.45 nm, utilizando el módulo *scipy* para *Python*3.7. Extrapolando este ajuste lineal hasta el eje de las abscisas, se determinó el valor del *band-gap*.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (52)$$

$$(F(R)h\nu)^{\frac{1}{n}} - E_g = 0 \quad (53)$$

3.2.5. Espectroscopía Raman

Para la medición de espectroscopía Raman se utilizó un equipo Thermo Scientific DXR2 Smart Raman, disponible en CUCEI. Se utilizó radiación incidente con una longitud de onda de 785 nm, en un rango de desplazamiento Raman de 50 a 2800 cm^{-1} , utilizando un tamaño de paso de 0.964 cm^{-1} . El espectro resultante se graficó e indexó para el grupo $Ia\bar{3}d$.

3.3. Estructura electrónica mediante teoría del funcional de la densidad

En esta sección, se explica al lector el procedimiento seguido para el estudio del *garnet* de samario-hierro mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT). Se explican brevemente los principales parámetros que gobiernan las simulaciones, y el criterio para su elección. Se detallan también los equipos utilizados para realizar este trabajo. Por supuesto, el proceso de decisión precedente a cada uno de los caminos tomados es demasiado extenso para presentarlo en el cuerpo de esta tesis. En consecuencia, se presenta en el Anexo B.

Para poder calcular propiedades electrónicas, ópticas o mecánicas de un material mediante DFT, se debe seguir un proceso específico. Primeramente, se debe representar la celda unitaria

primitiva de la manera más eficiente posible, preferentemente aprovechando al máximo la simetría del material. Una vez se tiene representado el sistema de manera correcta, se deben realizar estudios de convergencia sobre los distintos parámetros que gobiernan la simulación, para después relajar la estructura hasta su configuración de mínima energía. Una vez obtenida esta configuración, se puede pasar a realizar los cálculos de las distintas propiedades, que se relacionan de distintas maneras con la estructura electrónica obtenida. Lo anterior se representa de manera esquemática en la Figura 14.

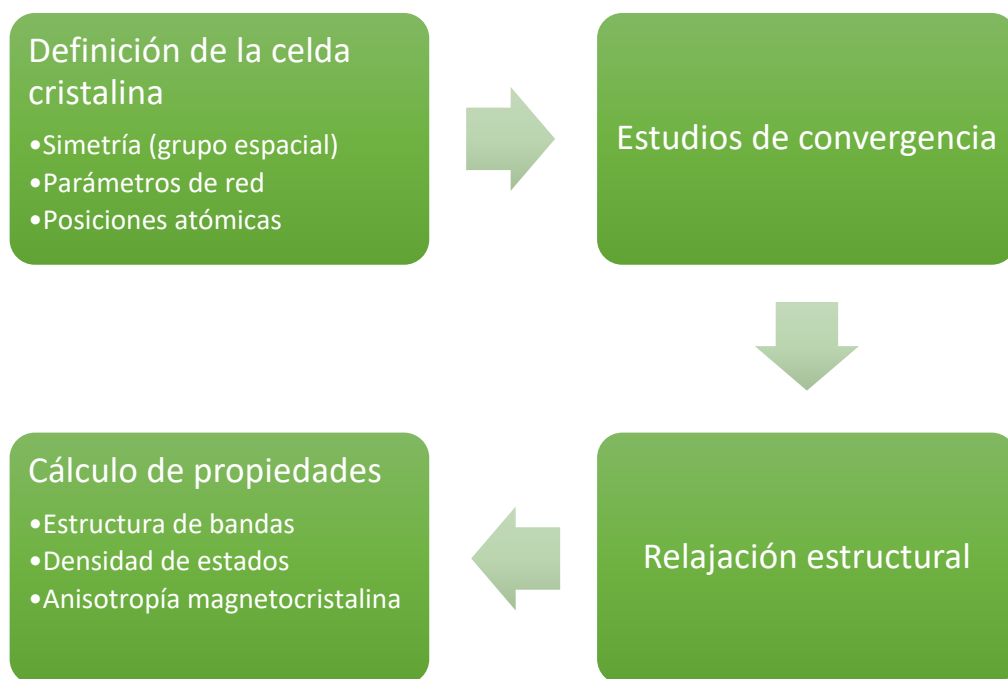


Figura 14. Representación esquemática del procedimiento seguido para obtener resultados mediante DFT.

Asimismo, se deben de explorar los distintos niveles de teoría disponibles, hasta llegar a uno que permita obtener una representación fidedigna de la estructura electrónica del material. Se pretende utilizar la descripción más simple posible para el fenómeno físico, sin sacrificar la precisión de los cálculos.

Para el presente estudio, se utilizó DFT convencional, incorporando el método PAW. Esto se decidió como consecuencia de la presencia del ion Sm^{3+} , cuya interacción *spin*-órbita se introduce sin mayor problema en este tipo de cálculo, además de requerir un menor tamaño de la base de ondas planas. Finalmente, el potencial de intercambio-correlación seleccionado en primera instancia fue tipo LSDA.

En las primeras pruebas se utilizó el programa *ABINIT* (Gonze et al., 2020, 2016, 2009), debido a la abundante documentación que provee, en conjunto con una manera sencilla y transparente de generar el archivo de entrada, sobre todo en cuanto respecta a la descripción de la celda cristalina. Dada la intención de tener una estructura de bandas fidedigna, se decidió realizar los cálculos utilizando el método PAW. Sin embargo, el programa presentó problemas al momento de introducir la interacción *spin*-órbita, devolviendo una magnetización nula. Siendo un hecho verificado que el material es magnético, esto indicó la presencia de problemas en la simulación.

Una búsqueda rápida reveló que esto era un problema conocido en la versión actual del programa, y en consecuencia se decidió cambiar al programa Quantum-ESPRESSO, en su versión 6.4 (Giannozzi et al., 2017, 2009).

Las ventajas de Quantum-ESPRESSO respecto a otro software libre radican en un mayor enfoque en el desarrollo del código, mayor uso dentro de la comunidad científica, y mejor manejo de las propiedades magnéticas, crucial para nuestro caso.

En paralelo, se decidió utilizar también el programa *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) (Kresse y Furthmüller, 1996), el cual, a pesar de ser software de paga, representa el referente dentro de los códigos de estado sólido. Dentro de sus ventajas encontramos que tiene una de las mejores bibliotecas de pseudopotenciales, algoritmos optimizados para celdas grandes, librerías rápidas, y alta versatilidad.

Otro aspecto crucial es la infraestructura utilizada para realizar los cálculos. En este trabajo, la mayor parte de la investigación se realizó utilizando la supercomputadora Leo-Átrox, ubicada en el Centro de Análisis de Datos y Supercómputo (CADS) de la UDG, quienes facilitaron el acceso a dicho equipo. Otra parte importante del trabajo se realizó en el equipo disponible en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMAV) unidad Chihuahua. Esto se suplementó con acceso al *cluster* de cómputo disponible en la Universidad Autónoma de Chihuahua (UACH).

3.3.1. Construcción de la celda cristalina

En *Quantum-ESPRESSO*, con el fin de aprovechar al máximo la simetría del sistema, así como evitar errores al momento de escribir la celda, se utilizó el modo del programa que solamente recibe la unidad asimétrica. Para el grupo espacial 230, sólo se proporcionaron al programa cuatro átomos, los cuales corresponden con un átomo de O, uno de Sm y, finalmente dos átomos de Fe. El primero en coordinación tetraédrica, se llamó Fe_T , mientras que el otro, correspondiente con la coordinación octaédrica, se nombró Fe_O . Se utilizaron las posiciones finales del refinamiento Rietveld, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Celda unitaria inicial utilizada para las simulaciones mediante DFT.

Parámetro de red a(Å)						12.523133(262)
Átomo	Estado de oxidación	Sitio	x	y	z	
O	2-	96h	-0.03066(31)	0.05348(34)	0.14961(44)	
Fe_O	3+	16a	0	0	0	
Fe_T	3+	24d	0.375	0	0.25	
Sm	3+	24c	0.125	0	0.25	

En VASP, esta no es una posibilidad. En consecuencia, se deben de definir todos los átomos individualmente, en un archivo llamado POSCAR. Un ejemplo se presenta en el Anexo C.

Habiendo determinado que VASP se ajustaba mejor a nuestros propósitos, decidimos considerar distintas geometrías no convencionales, para suplementar al trabajo experimental. Específicamente se trabajó con una estructura romboédrica ($R\bar{3}$) adaptada de la reportada para el YIG (Rodic et al., 1999), la geometría cúbica, realizando el intercambio de posiciones atómicas

mencionado previamente (Dong y Lu, 1991), y el mismo intercambio aplicado sobre la celda trigonal. En todas ellas se realizaron los distintos estudios sugeridos a continuación, con la omisión de los estudios de convergencia en casos donde su repetición fuera redundante.

3.3.2. Selección de pseudopotenciales

En el caso de Quantum-ESPRESSO, se decidió utilizar los pseudopotenciales publicados por el colaborador del programa Andrea Dal Corso, en sus versiones *scalar-relativistic* y *full-relativistic*, según fuera necesario. Para VASP, las opciones se limitan típicamente a aquellas dentro de su biblioteca de potenciales PAW publicados (Kresse y Joubert, 1999) . Esto no representa un problema significativo, puesto que son de los mejores y más probados disponibles actualmente, obteniendo resultados comparables a los de prácticamente cualquier otro programa, con cortes energéticos más pequeños que los que suelen ser necesarios en programas de código abierto (Lejaeghere et al., 2016).

Específicamente, se eligieron los potenciales PAW: Sm_3, Fe_pv y O, utilizando un potencial de intercambio-correlación tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew et al., 1996). La elección del potencial Sm_3 obedeció a que, a pesar de que nos resultaba deseable conservar los electrones 4f dentro de los cálculos, el programa simple y sencillamente se negaba a correr utilizando el potencial Sm. En todo caso, el congelamiento de los electrones f dentro del *core* es una elección válida para compuestos trivalentes de lantánidos, proporcionando resultados útiles (Bork et al., 2012) .

3.3.3. Estudios de convergencia

En el estudio de sólidos cristalinos, se distinguen ciertos parámetros que, en conjunto, gobiernan la convergencia energética del material, y, en consecuencia, la calidad de los resultados obtenidos. Cada uno de ellos rige un cierto aspecto del modelo utilizado. El primero, y probablemente el más obvio, es el corte energético de las funciones de onda, o E_{cut} . Este se define de acuerdo con la ecuación. En esta, $\mathbf{k}$ es un vector arbitrario en el espacio recíproco, $\mathbf{G}$ es un vector de traslación de la red recíproca, cuyo conjunto es el que se ve restringido por el valor de E_{cut} .

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2}$$

En principio, a mayor valor de E_{cut} , mayor exactitud del cálculo. En la práctica, la introducción de correcciones no lineales a región considerada como núcleo (en inglés *non-linear core corrections*), genera fluctuaciones que pueden aumentar la energía en un momento dado. La elección del parámetro para nuestro caso obedeció entonces a un estudio de convergencia, tomando un criterio de $1 \frac{mRy}{átomo}$ en energía y 0.8 kbar en la presión calculada por el programa a partir del teorema de Hellman-Feynman. En VASP, lo más natural fue considerar $1 \frac{meV}{átomo}$ y 0.8 kbar como criterios de convergencia.

A esto, siguió un análisis de la expansión de densidad de carga, expresada mediante el parámetro $E_{cut-\rho}$. Esta energía corresponde a la malla de integración en el espacio real, y es particularmente delicada para el caso en el que se utilizan pseudopotenciales ultrasuaves, donde se recomienda $E_{cut-\rho} \geq 8E_{cut}$. Para el caso en el que tenemos conjuntos de datos tipo PAW, este parámetro es más flexible. Realizamos entonces un estudio de convergencia, con los criterios previamente mencionados.

Una vez determinado E_{cut} , tenemos que generar una malla para integrar en el espacio recíproco (también llamado espacio-k), operación necesaria para distintos cálculos a lo largo del proceso. Dado que el tamaño de la primera zona de Brillouin es inversamente proporcional al de la celda primitiva en espacio real, se esperaba que fueran necesarios valores relativamente pequeños. Se realizó el estudio de convergencia apropiado, utilizando mallas de Monkhorst-Pack (Pack y Monkhorst, 1977), debido a que aceleran la convergencia de una forma eficiente.

3.3.4. Relajación estructural

La relajación estructural se realizó, a grandes rasgos, en dos pasos: primeramente, la optimización de las posiciones iónicas considerando el parámetro de red experimental, seguido de la variación del parámetro de red. En principio, ambos programas son capaces de realizar ambas etapas de manera automatizada. Sin embargo, la instalación de ESPRESSO disponible en el CADS-UDG mostró problemas para realizar el cálculo del parámetro de red de manera automática.

En consecuencia, esta última etapa se realizó de manera manual, calculando la ecuación de estado (EOS del inglés *equation of state*). Utilizando el código `ev.x`, contenido dentro de Quantum-ESPRESSO, se determinó el valor de mínima energía de acuerdo con la ecuación de Murnaghan (ecuación (55)) (Murnaghan, 1944).

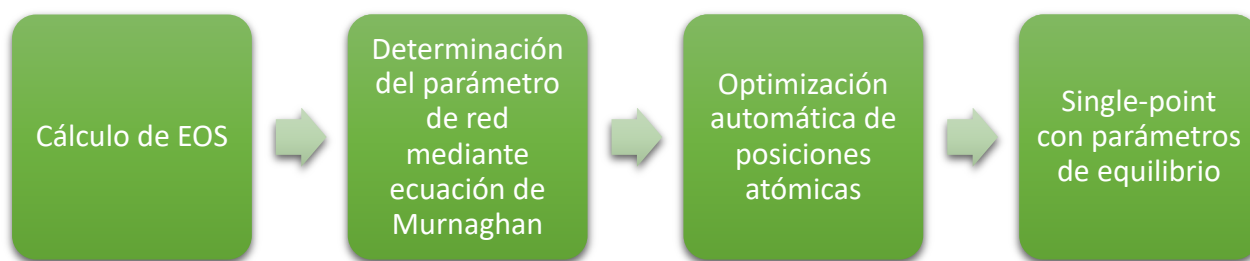


Figura 15. Procedimiento seguido para optimizar de forma manual la estructura del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

$$E(V) = E_0 + K_0 V_0 \left[\frac{1}{K'_0(K'_0 - 1)} \right] \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-K'_0} + \frac{1}{K'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{K'_0 - 1} \quad (54)$$

En donde K_0, K'_0 vienen de aproximar el módulo de compresibilidad como una función lineal de la presión: $K = K_0 + PK'_0$, y son, entonces, $K(P = 0)$ y $\frac{\partial K}{\partial P}$. V es el volumen de la celda unitaria a una presión dada, y V_0 es el caso especial donde $P = 0$. El programa puede calcularlos a partir del parámetro de red. De este modo, lo que el código hace es ajustar a una función de la forma presentada en la ecuación (54), e interpolar.

En el caso de VASP, la relajación simultánea de posiciones y parámetros de red se realizó automáticamente, principalmente utilizando un algoritmo tipo *residual minimization method-direct inversion in the iterative subspace* (RMM-DIIS), en virtud de su rápida convergencia (Pulay, 1980). En todos los casos, se relajaron las posiciones de los átomos de oxígeno. Esta decisión se tomó a raíz de consideraciones cristalográficas, puesto que los cationes ocupan sitios especiales, sin grados de libertad, en los cuales las fuerzas se hacen cero debido a la simetría. Un ejemplo de archivo de entrada para la relajación en el caso cúbico se presenta en el Anexo C.

Si bien el algoritmo antes mencionado es deseable debido a su alta velocidad, puede presentar problemas, particularmente en casos donde las fuerzas no son estrictamente decrecientes, o en sistemas con menor simetría. Esto ocurre, por ejemplo, cuando se realiza el cambio a una geometría con intercambio de iones. En casos donde no se consiguió convergencia durante la relajación, se pasó a un método del gradiente conjugado.

3.3.5. Cálculo de estructura de bandas y DOS

3.3.5.1. Quantum ESPRESSO

Para poder extraer la estructura de bandas utilizando DFT, se usaron dos cálculos. El primero fue en un ciclo autoconsistente, manejando los parámetros determinados en la sección 3.3.3 y la estructura obtenida en la sección 3.3.4. Inmediatamente después, se efectuó un cálculo no-autoconsistente (es decir, dejando fija la densidad de carga), utilizando el flag 'bands' de Quantum-ESPRESSO. Esta etapa del cálculo toma como densidad inicial la obtenida en la etapa anterior, así como sus funciones de onda.

Las bandas no se calcularon sobre una malla homogénea en el espacio recíproco, sino que se siguió un camino específico entre distintos puntos de alta simetría dentro de la primera zona de Brillouin irreducible (IBZ de las siglas en inglés de *Irreducible Brillouin Zone*). Para la construcción del mismo, se utilizó la herramienta seeK-path, contrastando el camino sugerido con estructuras de bandas publicadas para materiales con la estructura *garnet*, pero composiciones diferentes (Muñoz-García et al., s/f; Xie et al., 2017; Xu y Ching, 1999). De esta manera, se determinó $\Gamma - H - N - \Gamma - P - H$ como el camino ideal a seguir. Se tomó un total de 78 puntos, pues se determinó como una cantidad suficiente para obtener bandas bien definidas.

La densidad de estados (DOS del inglés *density of states*), por su parte, se determinó a partir de un cálculo no-autoconsistente realizado sobre una malla homogénea dentro del espacio

recíproco. La misma debe de ser significativamente más densa que la utilizada en el ciclo SCF. Esto asegura que la DOS extraída sea lo suficientemente definida para representar fidedignamente la distribución de niveles de energía en el material. En nuestro caso, se determinó una malla de $12 \times 12 \times 12$ como suficiente para obtener buenos resultados.

A partir de la estructura de bandas antes calculada, se extrajo también la llamada densidad proyectada de estados, o PDOS (del inglés *projected density of states*). Esta aproxima la contribución de cada orbital atómico a la densidad de estados a lo largo de los puntos que componen las bandas. El Anexo D presenta al lector un archivo representativo del proceso para realizar este cálculo en Quantum-ESPRESSO.

3.3.5.2. VASP

En VASP, la metodología utilizada fue similar. Se tomó la densidad electrónica calculada de manera autoconsistente sobre la estructura de mínima energía como base para un cálculo no-autoconsistente, en el cual se obtuvo la densidad de estados proyectada a estados atómicos. Para esto, en el caso cúbico se utilizó un *grid* de $12 \times 12 \times 12$ bajo el método del tetraedro, suficiente para obtener gráficas altamente definidas. En casos con otras simetrías, se tomó un *grid* de $9 \times 9 \times 9$.

Las funciones de onda de la densidad de estados se tomaron como punto de partida para la estructura de bandas. Se siguió, de nuevo el camino $\Gamma - H - N - \Gamma - P - H$ dentro de la primera zona irreducible de Brillouin para el caso cúbico. En estructuras de menor simetría se tomaron los caminos $X - \Gamma - Z - \Gamma - Y$ (triclínico) y (romboédrico).

3.3.6. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Los cálculos descritos anteriormente se realizaron también bajo la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Esto involucró realizar nuevamente estudios de convergencia, relajar la estructura, calcular estructuras de bandas y densidades de estados.

3.3.7. DFT+U

Habiéndose determinado que DFT estándar no reproduce fidedignamente la estructura electrónica del SmIG, se tomó la decisión de realizar cálculos bajo el paradigma de DFT+U. Los parámetros de Hubbard para las distintas especies de Fe se determinaron utilizando el método de la respuesta lineal (Cococcioni y De Gironcoli, 2005). El cálculo de estos utilizó, en el caso de VASP, una supercelda de $2 \times 2 \times 2$ veces la celda primitiva (para un total de 640 átomos). Una vez determinados los parámetros pertinentes, se procedió nuevamente con la relajación estructural y cálculos de estructura electrónica.

4. Resultados y discusión

4.1. Difracción de Rayos-X (XRD)

Se distinguen dos partes dentro del análisis de los resultados obtenidos mediante XRD. La primera, corresponde a la identificación cualitativa de los picos presentes en los distintos difractogramas, donde el objetivo es identificar la temperatura de síntesis ideal para el material. La segunda, por su parte, es la correspondiente al refinamiento Rietveld para los patrones de muestras consideradas como ideales, con el objetivo de identificar la calidad de la descripción de la estructura cristalina que provee cada uno de los grupos espaciales considerados.

4.1.1. Análisis cualitativo

Esta sección se desarrolló de la mano con la optimización de la ruta de síntesis presentada en la sección 2.2.15. La metodología se optimizó con base en la identificación de fases presentes en las muestras sintetizadas a distintas temperaturas. La Figura 16 presenta los difractogramas obtenidos para las muestras sintetizadas mediante la ruta sol-gel propuesta anteriormente. Al ser estos los primeros resultados obtenidos, se tomaron como parámetro para el desarrollo posterior de los otros métodos de síntesis.

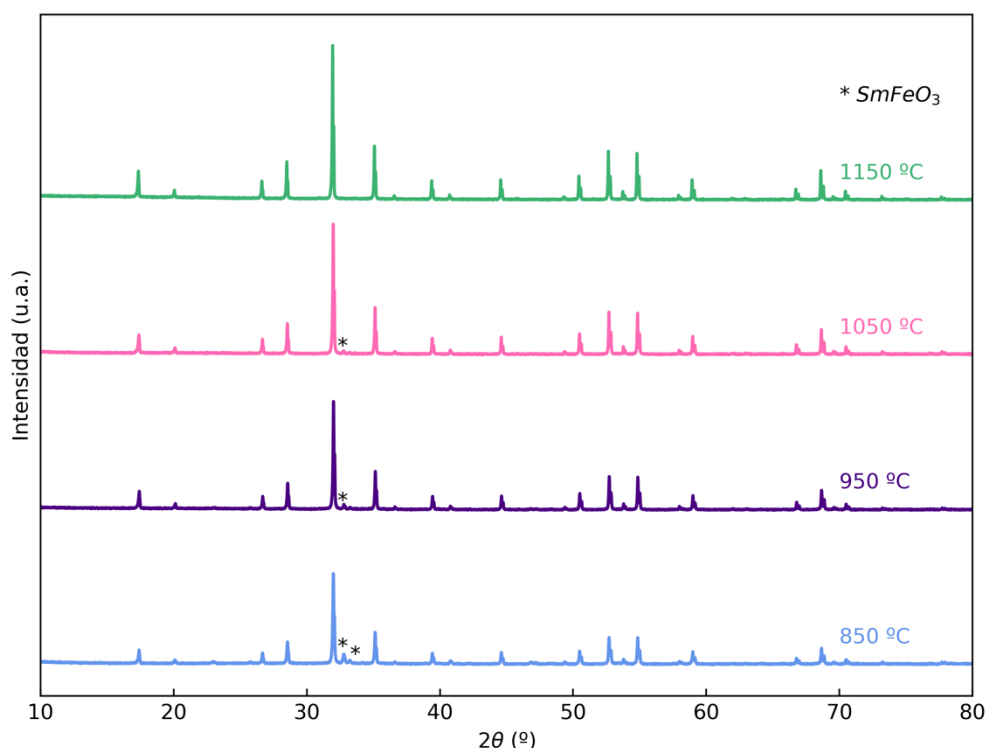


Figura 16. Difractogramas de las muestras obtenidas mediante sol-gel, calcinadas a distintas temperaturas durante 10 h. Se señalan solamente los picos que no corresponden a la fase deseada.

Analizando cualitativamente la Figura 16, notamos que incluso a 850°C, el contenido principal de la muestra es Sm₃Fe₅O₁₂ (identificada mediante el patrón PDF-#73-1379), con picos pequeños correspondientes a SmFeO₃, una fase tipo perovskita, indexada de acuerdo con el patrón PDF-#74-1474. Se nota claramente la evolución en la proporción de fases, donde el contenido de

perovskita de samario-hierro va disminuyendo conforme aumenta la temperatura, llegando al punto de que no se observa ninguno de sus picos a 1150°C, dentro del límite de detección del difractómetro utilizado. Asimismo, todas las muestras se observan bien cristalizadas, con picos afilados y fondo prácticamente plano.

La Figura 17 presenta un patrón de difracción indexado. Los datos corresponden a una muestra sintetizada por el método sol-gel, y calcinada durante 4 horas. La mayor curvatura en la región de ángulos bajos indica una menor cristalinidad del producto, consistente con el menor tiempo de calcinación. Sin embargo, todos los picos corresponden a la estructura deseada, indicando la ausencia de fases extrañas.

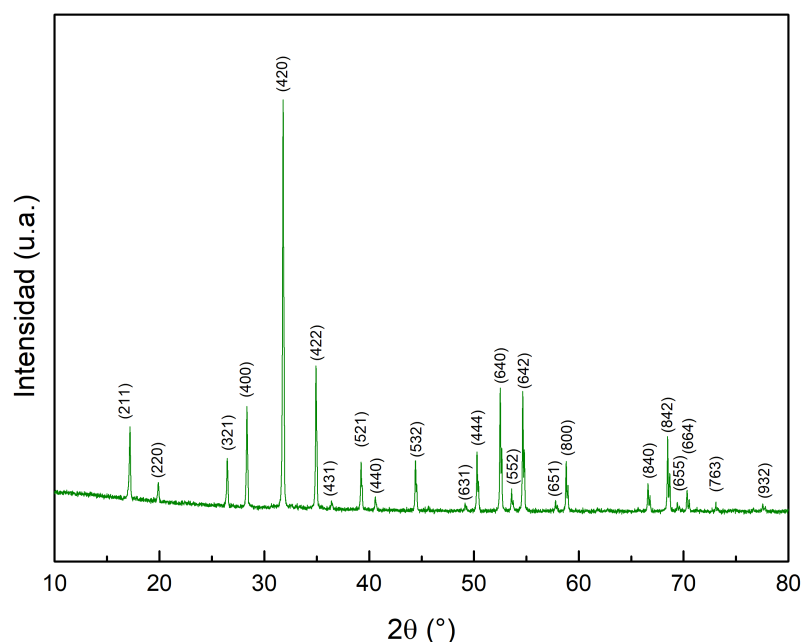


Figura 17. Patrón de difracción indexado. Todos los picos corresponden a $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

4.1.2. Refinamiento Rietveld

La versatilidad del refinamiento Rietveld dio lugar a que se le dieran dos aplicaciones en el análisis de resultados. Primeramente, se estudió la composición de fases respecto a la temperatura de calcinación, a partir de los resultados mostrados en la Figura 16. Los resultados del mismo se muestran en la Tabla 4. En la misma, podemos observar que desde 850°C, nuestra fase predominante es ya el SmIG, lo cual es una observación notable. Para cuando llegamos a 1050°C la cantidad de SmFeO_3 es mínima, correspondiendo sólo al 2.62% de las fases presentes. Finalmente, a 1150°C, la introducción de la impureza empeora el ajuste, de modo que se considera que no está presente. En todos los casos, se buscó una $\chi^2 < 2$.

Tabla 4. Análisis de fases para muestras obtenidas mediante el método sol-gel.

T (°C)	Sm ₃ Fe ₅ O ₁₂ (%)	SmFeO ₃ (%)	χ^2
850	87.03 (0.49)	12.97 (0.23)	1.87
950	94.70 (0.43)	5.30 (0.21)	1.49
1050	97.38 (0.40)	2.62 (0.16)	1.99
1150	100	N/A	1.74

Se consideró ideal para el refinamiento Rietveld a la muestra PVA-1150-4, debido a que, al tener picos menos afilados, su ajuste representaba un caso menos extremo para los parámetros que gobiernan las intensidades calculadas. Los resultados de los distintos ajustes se presentan a continuación.

El primer refinamiento realizado (y presentado), en virtud de representar el caso clásico y actualmente aceptado, fue el que representó la estructura en el grupo espacial $Ia\bar{3}d$. El resultado del refinamiento se presenta en la Figura 18. Los parámetros de red, posiciones atómicas, así como la calidad del ajuste se presentan en la Tabla 5.

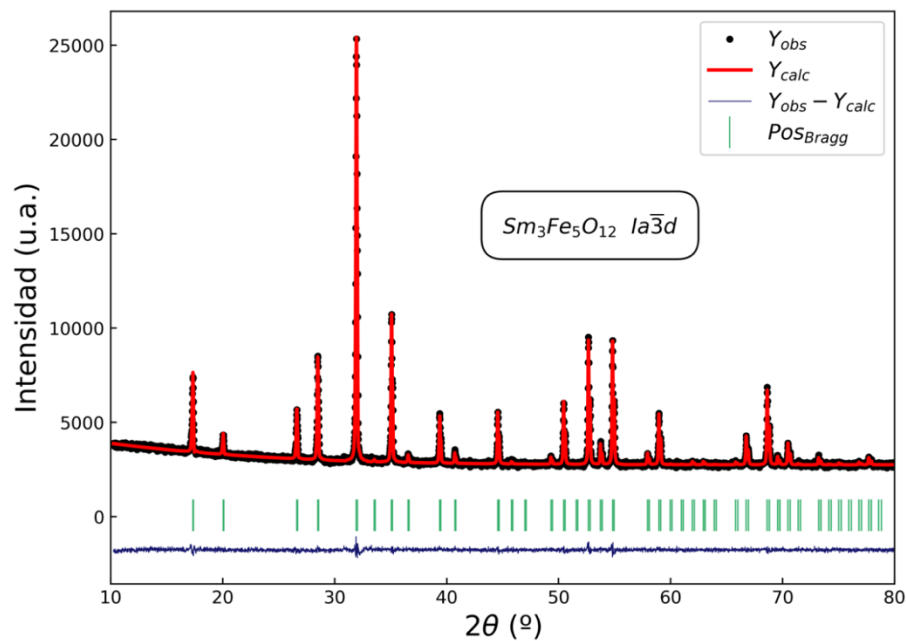


Figura 18. Refinamiento Rietveld de la muestra PVA-1150-4, utilizando como modelo inicial el grupo inicial $Ia\bar{3}d$.

Tabla 5. Parámetros del ajuste obtenido mediante refinamiento Rietveld en el grupo espacial No. 230.

Grupo Espacial						la-3d
Parámetro de red: a (Å)						12.523133(262)
Átomo	Estado de oxidación	Sitio	x	y	z	
O	2-	96h	-0.03066(31)	0.05348(34)	0.14961(44)	
Fe	3+	16a		0	0	0
Fe	3+	24d		0.375	0	0.25
Sm	3+	24c		0.125	0	0.25
Factores de confiabilidad de Rietveld: Rp, Rwp, χ^2						26.6, 10.3, 1.357

Notamos que, en efecto, el grupo $la\bar{3}d$ provee un excelente ajuste al patrón de difracción medido experimentalmente. El valor calculado para el parámetro de red es consistente con la literatura, donde se suelen reportar valores alrededor de 12.53 Å (Huang et al., 2016; Liu et al., 2016; Mokarian Zanjani y Onbaşlı, 2020). Las posiciones para Sm y Fe en la

Tabla 5 corresponden a los sitios cristalográficos donde los iones no tienen libertad de moverse sin romper la simetría. Los átomos de O, por su parte, pueden moverse en cualquier dirección.

Se consideraron otros dos modelos, de menor simetría, para describir al $Sm_3Fe_5O_{12}$. Dichos modelos describen al material dentro los grupos espaciales $R3$ y $R\bar{3}$. La Figura 19 presenta el refinamiento Rietveld efectuado describiendo al material en el primero de los casos, mientras que la Tabla 6 presenta los parámetros del ajuste obtenido.

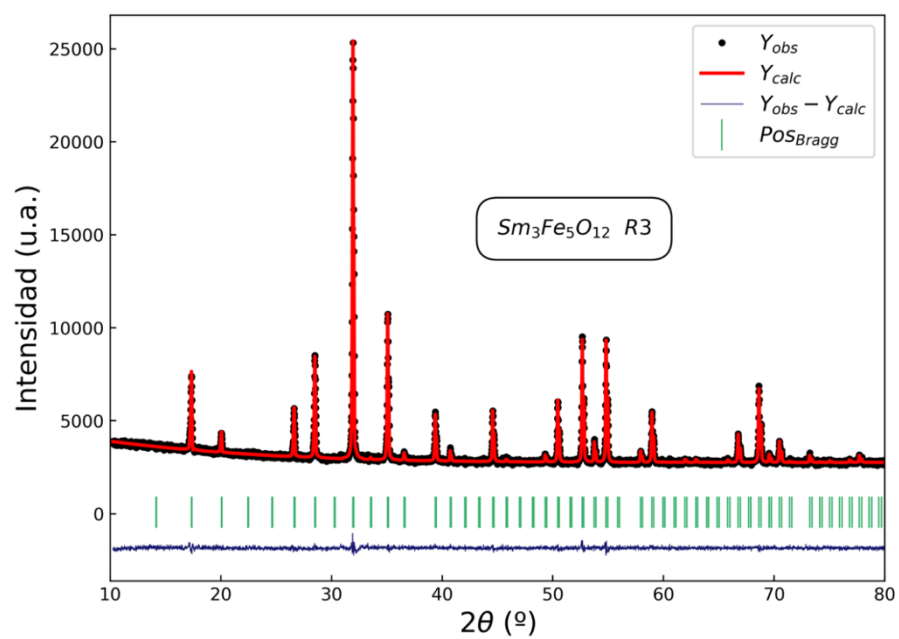


Figura 19. Refinamiento Rietveld para la muestra PVA-1150-4, partiendo de un modelo inicial descrito en el grupo R3.

Tabla 6. Parámetros del refinamiento Rietveld conseguido en el grupo R3.

Grupo Espacial			R3		
Parámetros de red a (Å), c (Å)			17.710459(170), 10.845752(52)		
Átomo	Estado de oxidación	Sitio	x	y	z
O	2-	9b	0.33732	0.5785	0.78153
O	2-	9b	0.66268	0.4215	0.21847
O	2-	9b	0.5785	0.33732	0.71847
O	2-	9b	0.4215	0.66268	0.28153
O	2-	9b	0.7624	0.82178	0.41791
O	2-	9b	0.2376	0.17822	0.58209
O	2-	9b	0.82178	0.7624	0.08209
O	2-	9b	0.17822	0.2376	0.91791
O	2-	9b	0.75808	0.7192	0.62307
O	2-	9b	0.24192	0.2808	0.37693
O	2-	9b	0.7192	0.75808	0.87693
O	2-	9b	0.2808	0.24192	0.12307
O	2-	9b	0.1422	0.88052	0.17749
O	2-	9b	0.8578	0.11948	0.82251
O	2-	9b	0.88052	0.1422	0.32251
O	2-	9b	0.11948	0.8578	0.67749
Fe	3+	3a	0	0	0
Fe	3+	3a	0	0	0.5
Fe	3+	3a	0.50003	0	0.5
Fe	3+	3a	0.50003	0	0
Fe	3+	9b	0.20833	0.16667	0.41667
Fe	3+	9b	0.79167	0.83333	0.58333
Fe	3+	9b	0.16667	0.20833	0.08333
Fe	3+	9b	0.83333	0.79167	0.91667
Sm	3+	9b	0.62497	0	0.25003
Sm	3+	9b	0.37503	0	0.74997
Sm	3+	9b	0.125	0	0.25
Sm	3+	9b	0.875	0	0.75
Factores de confiabilidad de Rietveld: Rp, Rwp, χ^2			24.4 , 11.6 , 1.371		

Para el caso del grupo $R\bar{3}$, el refinamiento Rietveld se presenta en la Figura 20, con los parámetros del ajuste en la Tabla 7.

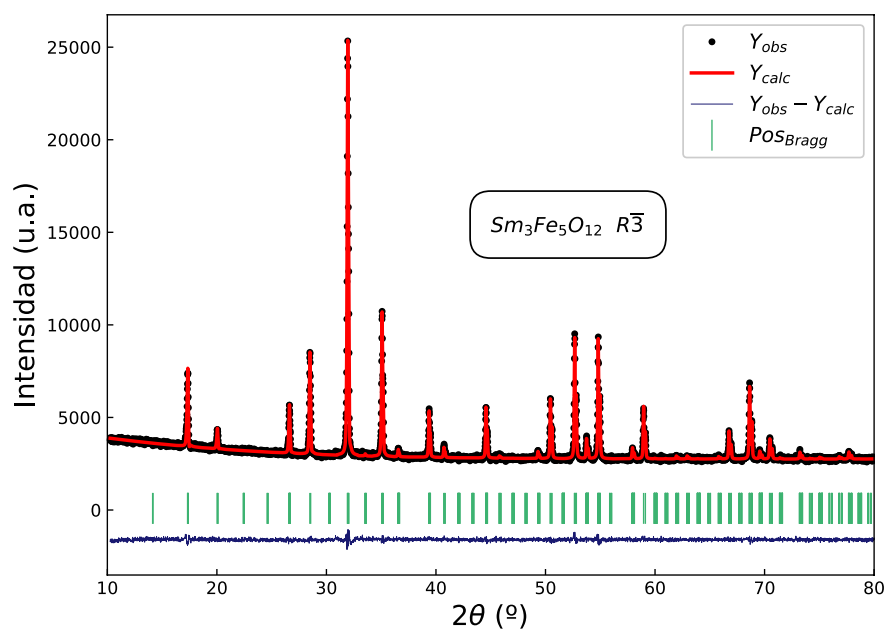


Figura 20. Refinamiento Rietveld para la muestra PVA-1150-4, partiendo del grupo espacial R-3 como modelo.

Tabla 7. Parámetros del refinamiento Rietveld conseguido en el grupo R-3.

Grupo Espacial						R-3
Parámetros de red a (Å), c (Å)						17.705904(293), 10.849344(379)
Átomo	Estado de oxidación	Sitio	x	y	z	
O	2-	18f	0.33733	0.57853	0.78162	
O	2-	18f	0.57853	0.33733	0.71838	
O	2-	18f	0.76241	0.82173	0.41786	
O	2-	18f	0.82173	0.76241	0.08214	
O	2-	18f	0.75803	0.71915	0.62302	
O	2-	18f	0.71915	0.75803	0.87698	
O	2-	18f	0.14223	0.88059	0.1775	
O	2-	18f	0.88059	0.14223	0.3225	
Fe	3+	3a		0	0	0
Fe	3+	3a		0	0	0.5
Fe	3+	3a	0.50003		0	0.5
Fe	3+	3a	0.50003		0	0
Fe	3+	18f	0.20833	0.16667	0.41667	
Fe	3+	18f	0.16667	0.20833	0.08333	
Sm	3+	18f	0.62497		0	0.25003
Sm	3+		0.125		0	0.25
Factores de confiabilidad de Rietveld: Rp, Rwp, χ^2						24.6, 11.7, 1.390

Para empezar, el ajuste obtenido con los distintos grupos es prácticamente indistinguible, dentro del intervalo medido. En términos estadísticos, la menor χ^2 se reporta dentro del grupo $R\bar{3}$, con un valor de 1.35; al mismo le sigue el grupo $Ia\bar{3}d$, con 1.36, y finalmente $R\bar{3}$, con 1.39.

A consecuencia de dichos resultados, se determina que, por sí solos y en su estado actual, no resultan suficientes para proclamar una descripción como inequívocamente mejor para nuestro material. Es pertinente entonces, recurrir a otras técnicas de caracterización.

4.2. Espectroscopía Raman

Pasamos ahora al análisis de los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman, los cuales complementan particularmente bien el estudio mediante difracción de rayos-X, en virtud de que los modos vibracionales presentes en el mismo son función del grupo espacial del material. La Figura 21 presenta el espectro Raman medido para el $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. El mismo se indexó de acuerdo a los trabajos de Hurrell et al (Hurrell et al., 1968) y Liu et al (Liu et al., 2016), encontrando que los resultados coinciden perfectamente con este último.

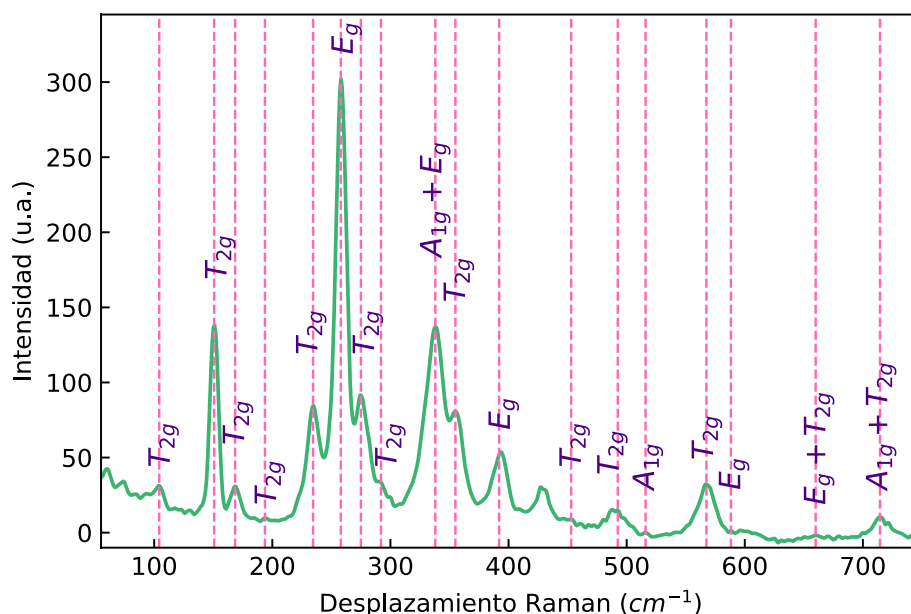


Figura 21. Espectro Raman indexado para una muestra sintetizada mediante la ruta sol-gel.

4.3. Microscopía electrónica de barrido

El análisis de las muestras mediante SEM permitió caracterizar la morfología y microestructura del producto obtenido por distintos métodos de síntesis. Esta información complementó los resultados del análisis de patrones de difracción.

4.3.1. Sol-gel (PVA)

Las muestras sintetizadas mediante el método sol-gel modificado con PVA presentan una morfología altamente porosa, como se observa en la Figura 22. Se observa una morfología tipo

“foam” con un grado significativo de aglomeración, lo cual se mantiene a mayor magnificación⁷. El tamaño de cristalita se puede estimar a partir de la micrografía como 500-1000 nm en la dimensión más pequeña. Esto refuerza la decisión tomada previamente de no realizar este análisis a partir del método de Rietveld. Los efectos de ensanchamiento por tamaño de partícula en este rango son mucho menores a la contribución instrumental.

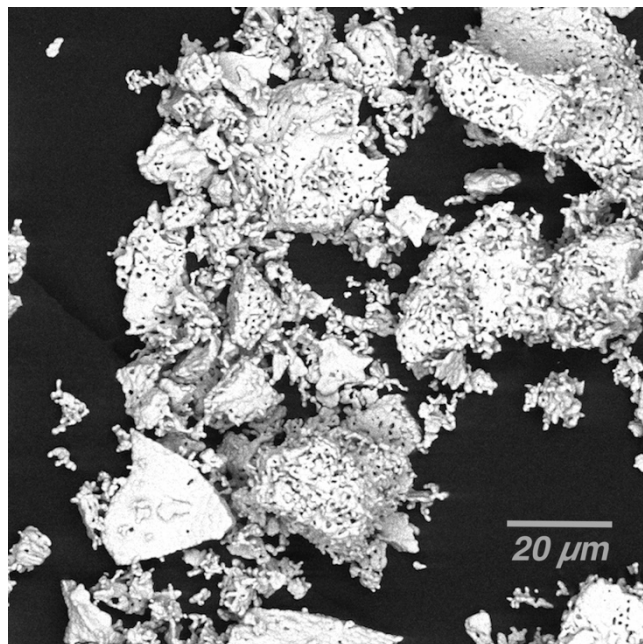


Figura 22. Micrografía obtenida por SEM de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, mostrando una morfología altamente porosa. Muestra sintetizada mediante el método sol-gel con PVA, calcinada a 1150°C durante 4 h.

La morfología de las muestras probablemente se relacione directamente con el proceso de secado durante la síntesis, así como la evaporación del PVA durante la etapa de calcinación. La alta aglomeración probablemente pueda asociarse también a la presencia del PVA, puesto que este se utiliza frecuentemente como un agente para conseguir este efecto en el sinterizado de polvos cerámicos.

4.3.2. Combustión

El producto de la síntesis por combustión presentó una morfología similarmente porosa, como se presenta en la Figura 23. Esta microestructura es típica de los materiales obtenidos por este método (Deganello y Tyagi, 2018; Varma et al., 2016), y consecuencia de la alta producción de gases durante la etapa de combustión.

⁷ La aglomeración y naturaleza aislante del material impidió la toma de imágenes a mayor magnificación. El recubrimiento metálico de la muestra era indeseable, dado que no se deseaba obstruir los poros que forman parte importante de la microestructura.

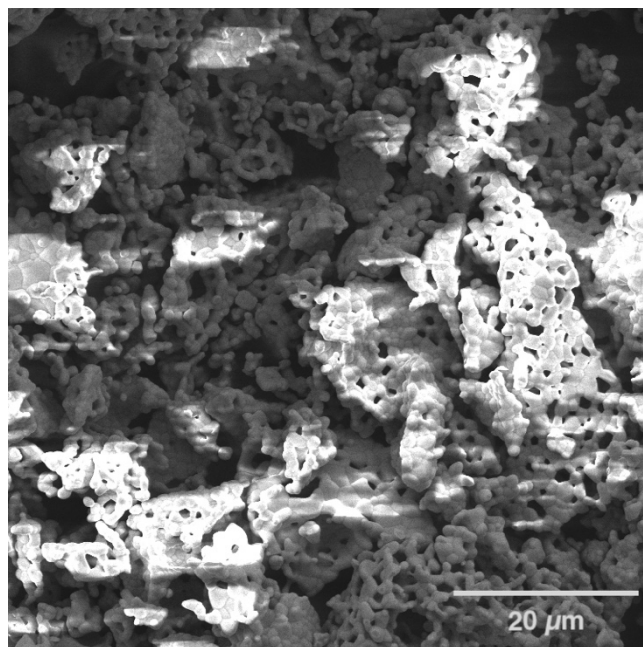


Figura 23. Micrografía de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sintetizado mediante el método de combustión. Se observa la morfología porosa típica de esta ruta de síntesis.

A mayor magnificación, se puede apreciar que los granos están empezando a difundirse unos hacia otros, como se ve en la Figura 24. Esto indica que la temperatura de calcinación utilizada en la obtención de la fase es cercana a la necesaria para conseguir la sinterización del producto.

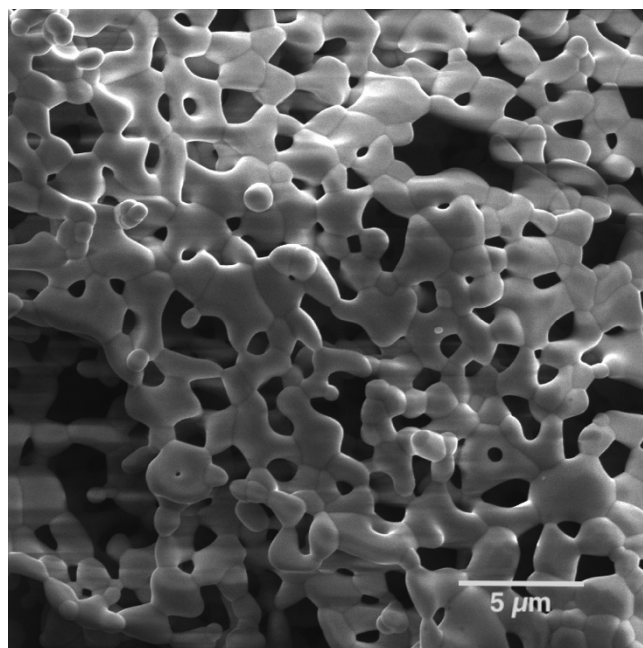


Figura 24. Micrografía de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ obtenido por el método de combustión, a mayor magnificación. Se observa que los granos comienzan a sinterizar.

4.4. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis, medida en polvos operando dentro del modo de reflectancia difusa, nos permitió obtener información valiosa sobre la estructura electrónica del material. Para

empezar, a partir de ella se puede determinar el valor experimental del *band-gap*, así como si la transición involucrada es directa o indirecta. Esto se contrastará más adelante con los resultados obtenidos del cálculo teórico de estructura de bandas.

En primera instancia, se midieron espectros de absorbancia (Figura 25) y porcentaje de reflectancia difusa (Figura 26). Del primero, notamos la presencia de distintas bandas de absorción, incluso desde las longitudes de onda de menor energía. Su presencia se asocia a la presencia del ion Sm^{3+} , una tierra rara, en conjunto con las interacciones de Fe^{3+} .

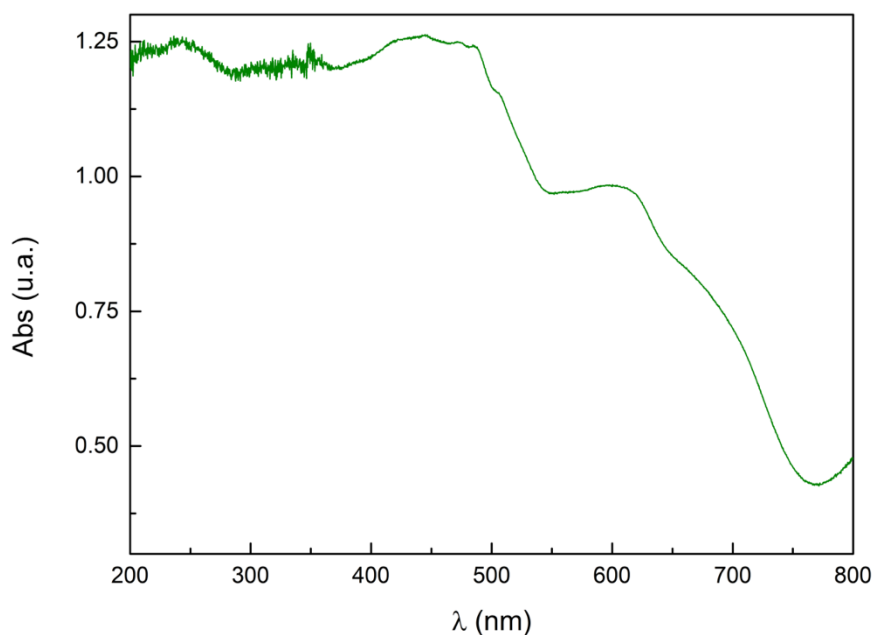


Figura 25. Espectro de absorción de la muestra PVA-4.

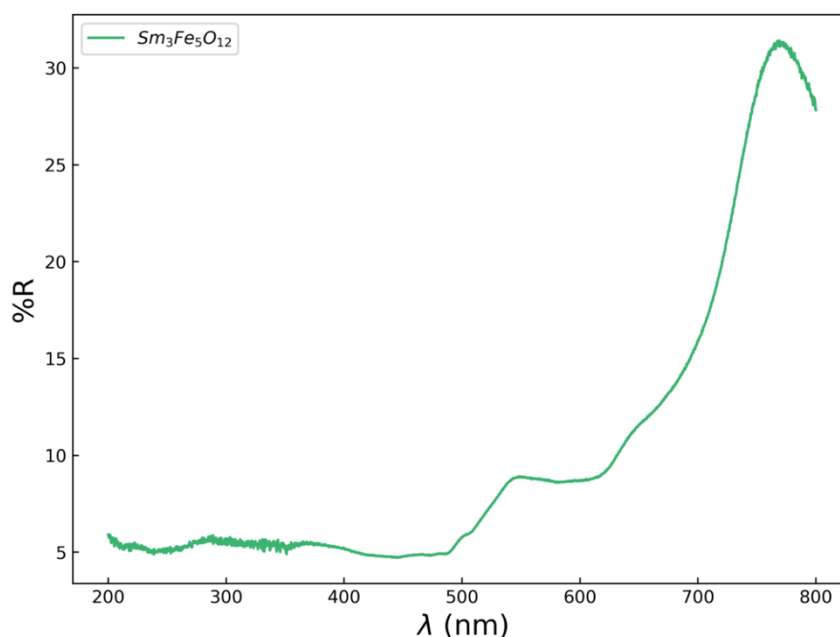


Figura 26. Espectro del porcentaje de reflectancia difusa, para la muestra PVA-4.

Es posible obtener información de la estructura electrónica experimental de material a partir de un espectro UV-Vis si a la función de reflectancia se le aplica la transformación de Kubelka-Munk (Kubelka y Munk, 1931). Las propiedades ópticas de los *garnets* de hierro están bien documentadas, y se asocian con la transferencia de carga entre ligando-metal y transiciones d-d en Fe^{3+} (Serier-Brault et al., 2014). Estas últimas suelen ser más débiles en virtud de estar típicamente prohibidas, pero que ocurren a raíz de la ruptura de degeneración asociada al campo cristalino (Sankaranarayanan y Gajbhiye, 1991). Todo esto se presenta en la Figura 27.

La transferencia de carga mencionada anteriormente tiene lugar entre orbitales ocupados de O_{2p} y estados vacíos de Fe_{3d} (de acuerdo con la ecuación $\text{O}^{2-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Fe}^{2+}$), localizándose alrededor de 488 nm (2.54 eV) (Liu et al., 2016). Las transiciones d-d, por su parte, ocurren entre 1.35 y 2.04 eV (Manning, 1972; Wemple et al., 1974; Wickersheim y Lefever, 1962; Wood y Remeika, 1967). Las bandas localizadas alrededor de 600 nm y el “hombro” alrededor de 700 nm se asocian con iones octaédricos de hierro, con este último incluyendo también contribuciones de hierro tetraédrico. El color verdoso de la mayoría de los *garnets* de hierro está fundamentalmente ligado a la ocurrencia de las transiciones d-d (Serier-Brault et al., 2014).

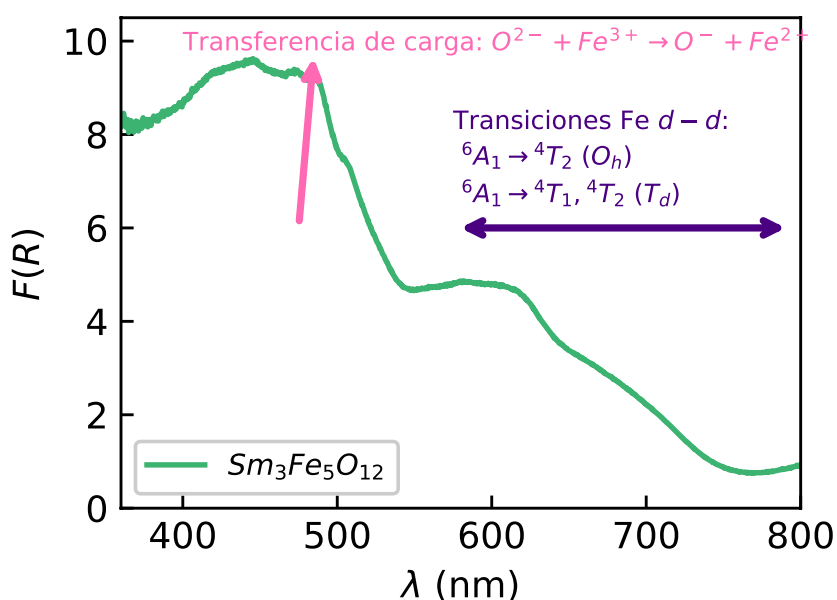


Figura 27. Espectro de absorción (reflectancia bajo la transformación de Kubelka-Munk) del SmIG. Se señalan las regiones que albergan las principales transiciones de interés.

Estimamos el valor del *band-gap* a partir de UV-Vis utilizando las curvas de Tauc, de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk (Abdullahi et al., 2016; López y Gómez, 2012; Myrick et al., 2011; Nowak et al., 2009). La transición es del tipo directo-permitido. Esto corresponde a un exponente $n=1/2$. Como podemos ver en la Figura 28, este método estima un *band-gap* en el rango de 2.26-2.27 eV (546-548 nm). Esto es consistente con lo reportado en la literatura para SmIG preparado mediante una ruta sol-gel (Liu et al., 2017). Sería entonces interesante analizar el potencial del material para aplicaciones de fotocatalisis, dado que presenta actividad en la región visible del espectro electromagnético.

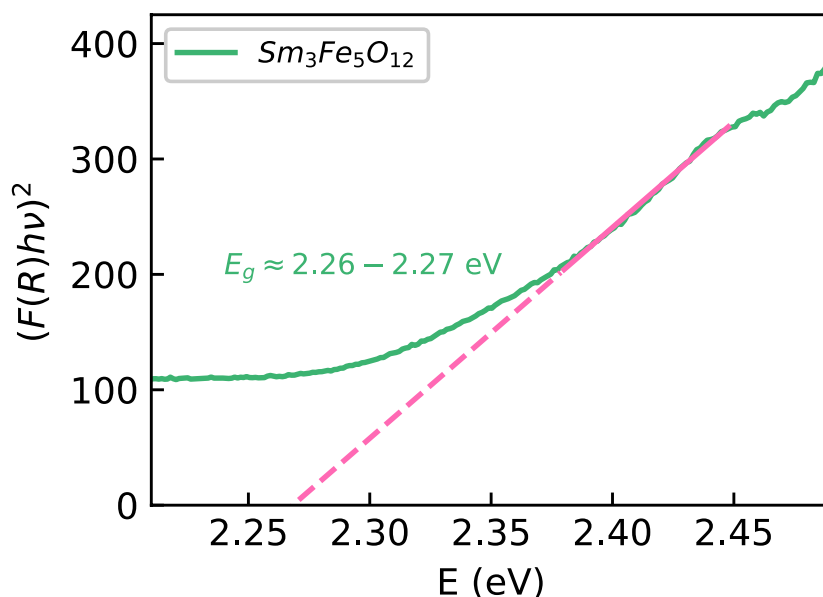


Figura 28. Determinación del band-gap mediante teoría de Kubelka-Munk.

4.5. DFT: Grupo Ia-3d

El análisis mediante teoría del funcional de la densidad de un sistema cristalino suele suponer un conjunto de consideraciones y técnicas necesarias para la mejor descripción del material de estudio. En nuestro caso particular, al tener el mismo tipo de átomo (Fe) en dos coordinaciones distintas, tenemos que indicarle al programa que sus funciones de onda no serán idénticas. De otro modo, no podemos garantizar la reproducción del comportamiento magnético correcto.

En vista de lo anterior, en esta sección nos referiremos al hierro en coordinación octaédrica como Fe_O , mientras que el hierro en coordinación tetraédrica se denotará como Fe_T .

4.5.1. Estudios de convergencia

4.5.1.1. Quantum ESPRESSO

Primeramente, la Figura 29 presenta la convergencia energética del sistema con respecto al parámetro de energía de corte. Podemos observar lo que parece ser un comportamiento exponencial. Con criterios de convergencia de 1 meV/átomo y 0.6 kbar, se determinó como suficiente un valor de 95 Ry ($1 \text{ Ry} = 2.179872 \times 10^{-18} \text{ J}$). Es importante notar que este valor es comparativamente grande al utilizar el método PAW.

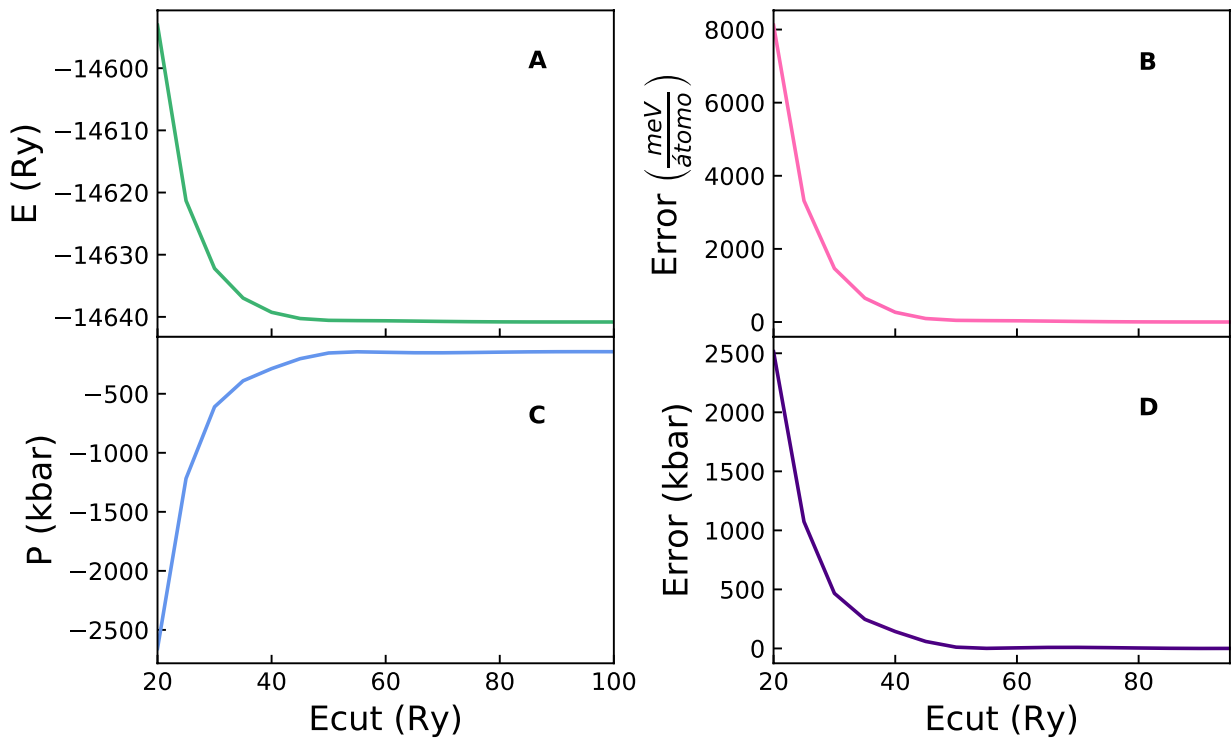


Figura 29. Convergencia del parámetro de energía de corte, utilizando el método PAW. A) Energía. B) Error en energía. C) Presión. D) Error en presión.

Pasando al caso de la malla en el espacio recíproco (Figura 30), la convergencia es todavía más drástica. En este caso, incluso el *grid* más pequeño de 2x2x2 resultó suficiente para tener buenos resultados. Dados los tiempos de cómputo relativamente largos derivados del uso de ESPRESSO, no hubiera resultado práctico incrementar el número de puntos.

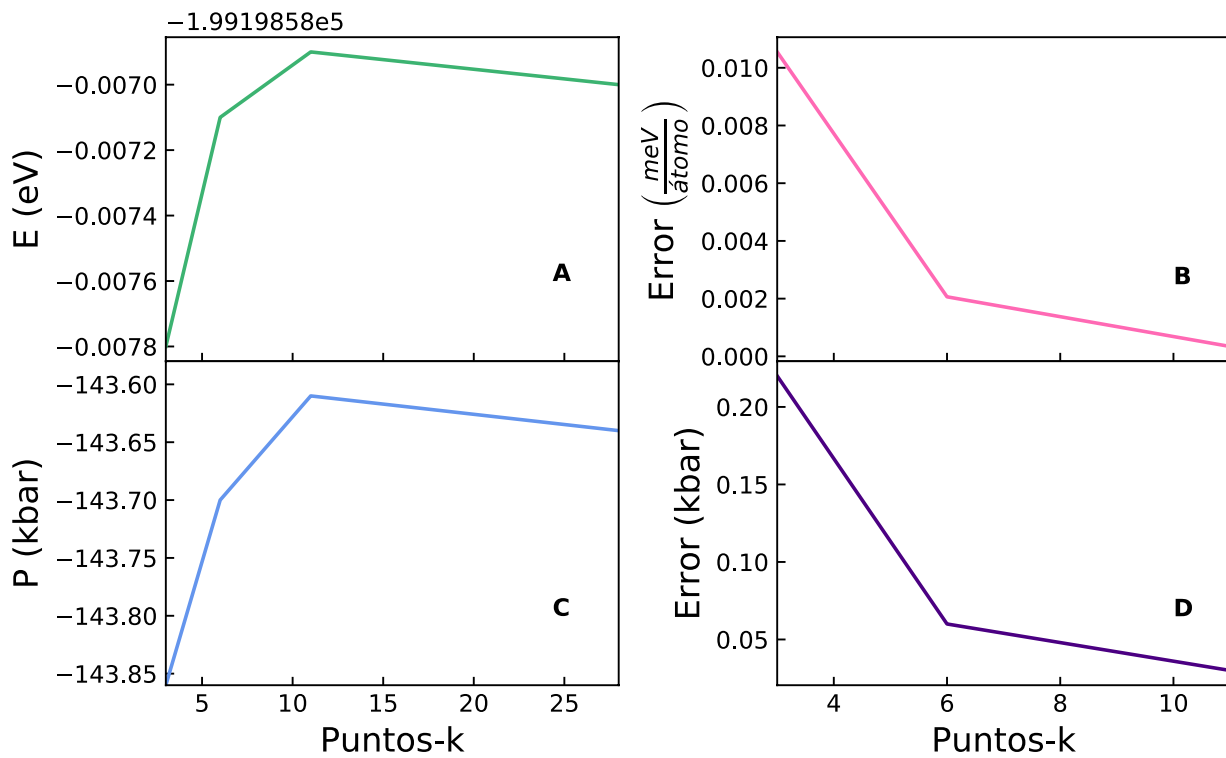


Figura 30. Convergencia del sistema con respecto a la malla de puntos-k, en Quantum ESPRESSO. A) Energía. B) Error en energía. C) Presión. D) Error en presión.

Finalmente, para la expansión de la densidad de carga (Figura 31), se encontró que un valor de 500 Ry representaba un buen compromiso entre exactitud y tiempo de cómputo.

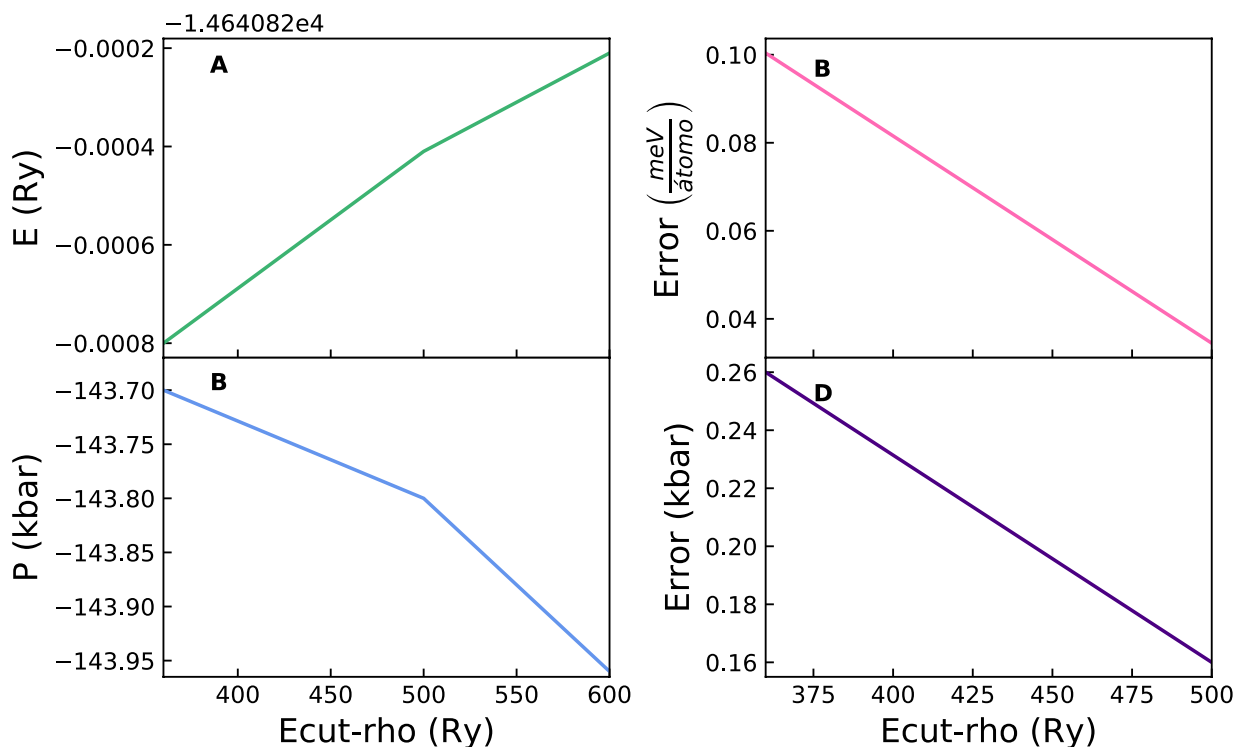


Figura 31. Convergencia respecto a la expansión de la densidad de carga, obtenida en Quantum-ESPRESSO. A) Energía. B) Error en energía. C) Presión. D) Error en presión.

Los valores para las corridas de producción fueron entonces una expansión en ondas planas hasta 95 Ry, un *grid* en el espacio-k de 2x2x2, y una expansión de carga hasta 500 Ry. Los mismos cálculos para el caso de pseudopotenciales ultrasuaves revelaron resultados similares, de modo que se utilizaron los mismos parámetros.

4.5.1.2. VASP

Debido a la optimización propia de VASP, sólo fue necesario observar en este caso la convergencia para el *grid* de puntos-k. La Figura 32 presenta este estudio para el SmIG. Podemos observar que la convergencia es sumamente rápida, con el error siendo menor a 1 meV/átomo y 0.6 kbar para todos los casos, incluyendo con el *grid* de 2x2x2. Se decidió utilizar 4x4x4, puesto que la diferencia en tiempo de cómputo no era significativa, a cambio de un error que, si bien en ambos casos estaba dentro del criterio de convergencia, era significativamente menor para el *grid* utilizado.

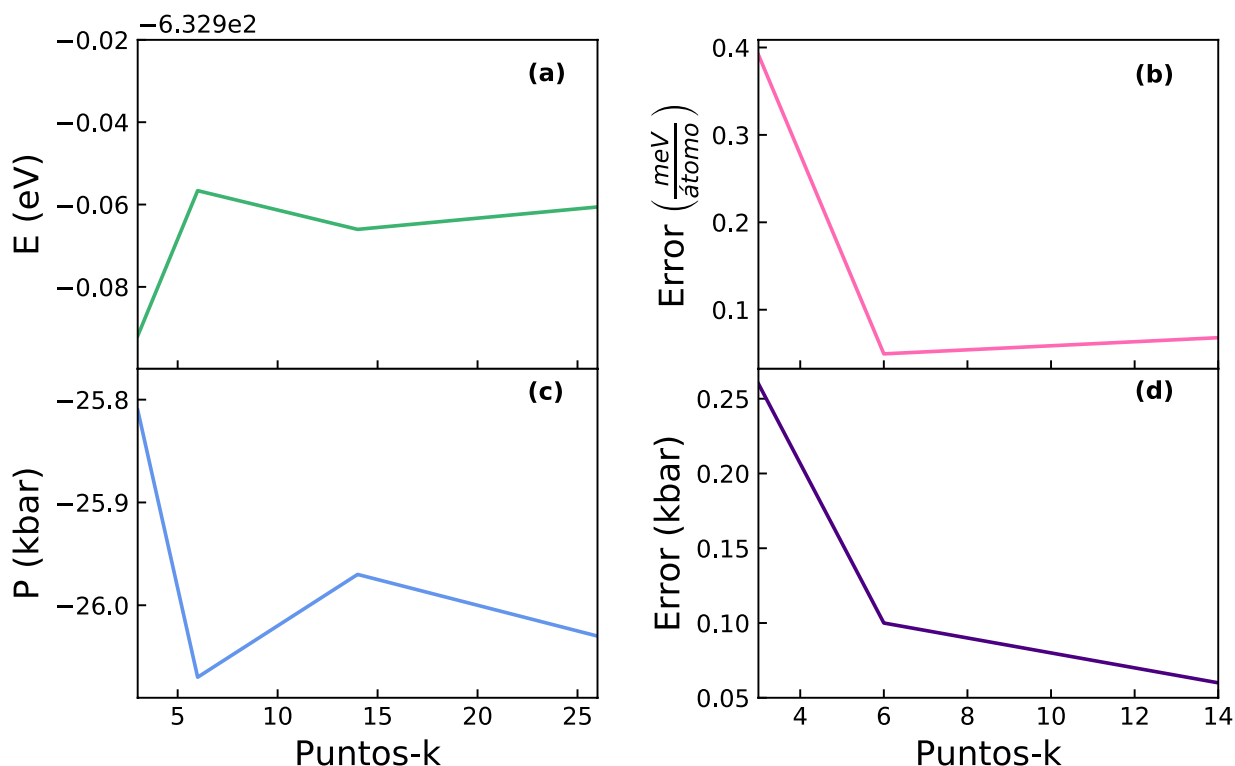


Figura 32. Convergencia energética del SmlG con respecto al número de puntos-k al utilizar VASP. (a) Energía. (b) Error en energía. (c) Presión. (d) Error en la presión.

4.5.2. Relajación estructural

La relajación automatizada de Quantum-Espresso mostró problemas, probablemente asociados a algún *bug* o error en el compilamiento del código en la súpercomputadora del CADS-UDG. En consecuencia, se realizó la relajación de forma manual, siguiendo el proceso ilustrado en la Figura 15.

Se calculó la ecuación de estado utilizando distintos niveles de teoría: método PAW y pseudopotenciales ultrasuaves (USPP), ambos con y sin acoplamiento *spin*-órbita (SOC). Esto último equivale a comparar magnetismo colinear y no-colinear. En todos los casos, los resultados se ajustaron a la ecuación de Murnaghan, utilizando el módulo *ev1.x* del programa Quantum-Espresso. Al utilizar el potencial de intercambio-correlación tipo PBE, se decidió utilizar solamente el caso PAW sin acoplamiento *spin*-órbita, dado que se había constatado su escasa o nula influencia sobre la relajación.

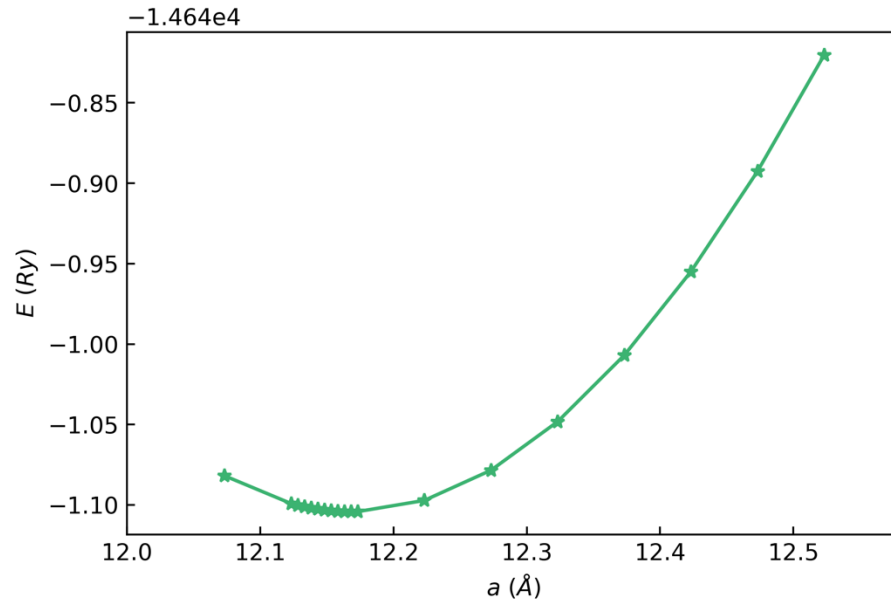


Figura 33. Ecuación de estado (EOS), calculada utilizando el método PAW, considerando el efecto del acoplamiento spin-órbita (SOC).

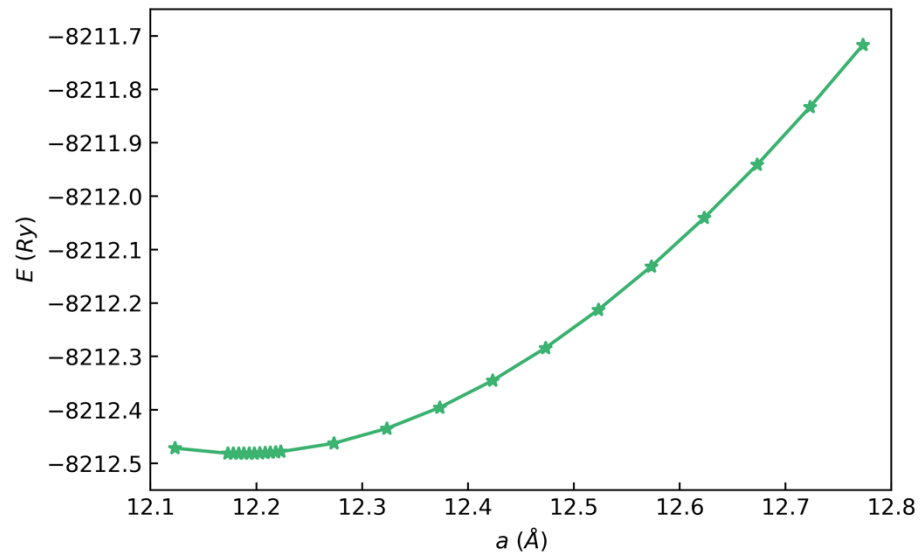


Figura 34. Ecuación de estado (EOS), calculada utilizando pseudopotenciales ultrasuaves (USPP), considerando el efecto del acoplamiento spin-órbita (SOC).

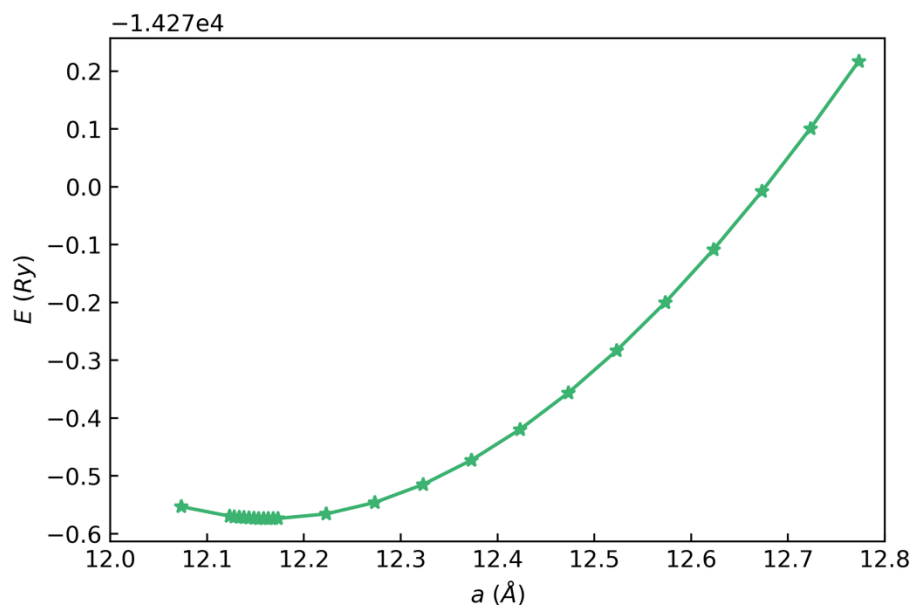


Figura 35. Ecuación de estado (EOS), calculada utilizando el método PAW, sin considerar acoplamiento *spin*-órbita.

Habiendo obtenido los parámetros de red por los distintos métodos, se compararon los valores obtenidos, como se muestra en la Tabla 8. Se reporta únicamente la posición del ion O^{2-} , debido a que fue la única que se varió, dada la simetría del sistema. A partir de la misma resulta claro que, para un potencial de intercambio-correlación fijo, el parámetro de red no se ve significativamente afectado por la inclusión (o ausencia) del acoplamiento *spin*-órbita. El efecto es menor al 1% del valor predicho. En consecuencia, se decidió por utilizar el método PAW, sin incluir el efecto antes mencionado.

La decisión de utilizar PAW, en lugar de pseudopotenciales ultrasuaves, obedece a que, al incluir indirectamente la región del núcleo, en lugar de someterla a un proceso de pseudización, puede, en principio, alcanzar la misma exactitud que un método que considera todos los electrones. Esto también se extiende a la descripción de las propiedades magnéticas, importantes en nuestro caso de estudio.

En primera instancia, se decidió seguir con LSDA, en virtud de que, si bien es menos acertado a la hora de describir las propiedades estructurales del material, es una descripción significativamente más sencilla del fenómeno. De este modo, se alcanzó un balance entre exactitud y precisión.

En el caso de VASP, no se encontró problema alguno con la relajación automatizada, de modo que se utilizó la misma para obtener los mejores resultados posibles. Los resultados de las distintas relajaciones en ambos programas se resumen en la Tabla 8. Resulta notable la cercanía del parámetro de red obtenido en VASP con el valor experimental, siendo casi idéntico. Esto indica una mejor descripción de la estructura que la obtenida mediante el PBEsol disponible en ESPRESSO.

Tabla 8. Parámetros de red obtenidos mediante los distintos métodos computacionales y programas empleados.

Método	Parámetro de red (Å)	Error (%)	O _x	O _y	O _z
LSDA	12.16544	2.86	-0.02736	0.05253	0.14488
LSDA+SOC (PAW)	12.1686	2.83	-0.02737	0.05250	0.14488
LSDA+SOC (USPP)	12.1861	2.69	-0.02732	0.05233	0.14491
GGA-PBEsol (PAW)	12.37205	1.21	-0.02856	0.05534	0.14937
GGA-PBE (VASP)	12.5231329	8.66E-07	-0.02904	0.05478	0.14938
Experimental	12.523133	-	-0.03066	0.05348	0.14961

4.5.3. Estructura de bandas y densidad de estados: LSDA

Una vez relajada la estructura, se calcularon de estructura de bandas y densidad de estados dentro del grupo $Ia\bar{3}d$. Este procedimiento se realizó utilizando el método PAW, sin considerar el acoplamiento *spin*-órbita. Es decir, considerando el magnetismo como co-lineal. Para Quantum ESPRESSO, los cálculos se realizaron en primera instancia utilizando LSDA sin ninguna modificación. Los dos primeros resultados de interés son la estructura de bandas (Figura 36) y la densidad de estados (Figura 37). Es importante notar que, para mejorar la resolución de esta última, se requiere utilizar una malla en el espacio-k más fina dentro de estos cálculos. En lugar de 2x2x2 dentro del ciclo SCF, como se había manejado hasta ahora, se utilizó una malla de 6x6x6 para los cálculos SCF y 12x12x12 en la porción NSCF.

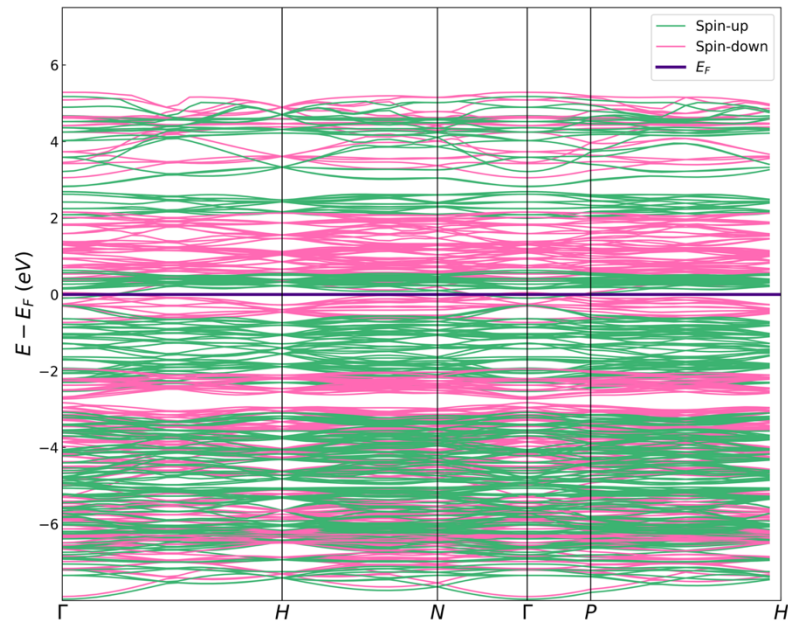


Figura 36. Estructura de bandas calculada para el SmlG descrito en el grupo espacial $Ia\bar{3}d$, descompuesta por dirección de spin.

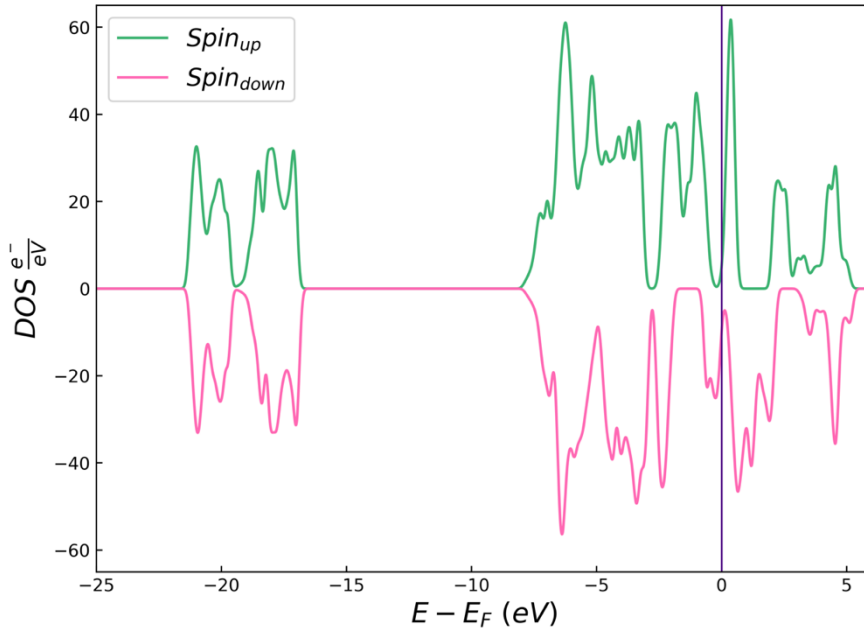


Figura 37. Densidad de estados (DOS) calculada para el SmIG dentro del grupo Ia-3d, utilizando un potencial de intercambio-correlación tipo LDA.

Tanto la estructura de bandas como la densidad de estados (DOS del inglés *density of states*), concuerdan en un detalle crucial: el uso de estrictamente LSDA para la descripción de nuestro material no logran reproducir apropiadamente la estructura electrónica del mismo. Esto se concluye a partir de un análisis minucioso de los resultados obtenidos alrededor de la energía de Fermi. Al analizar esta región, queda claro que no se cumplen dos condiciones fundamentales para una correcta descripción de nuestro material.

Primeramente, la Figura 36 revela la presencia de bandas alrededor del nivel de Fermi. Aquí es donde resulta importante separar las bandas en función de su *spin*. Formalmente, en un material ferrimagnético, como lo es el $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, el *band-gap* no está obligado a tener el mismo valor en ambas direcciones.

El segundo error lo encontramos en la Figura 37, en la misma región. Se esperaría que la DOS fuera nula cuando $E = E_F$, pero en la misma, se nota claramente que hay una densidad de estados distinta de cero en este punto. Esto ocurre para ambos espines, pero es más notable para la dirección *down*, información que se corrobora con un vistazo rápido a la estructura de bandas calculada.

Con el propósito de identificar el origen de la ausencia del *band-gap* al utilizar LSDA, se extrajeron las proyecciones de la densidad de estados a funciones de onda atómicas, utilizando el módulo projwfc.x de Quantum-ESPRESSO. Estos resultados se muestran en la Figura 38. Por claridad,

se presentan únicamente los estados con una contribución significativa a las bandas de valencia y conducción. Es decir, se omiten orbitales s y p para los casos de Sm y Fe.

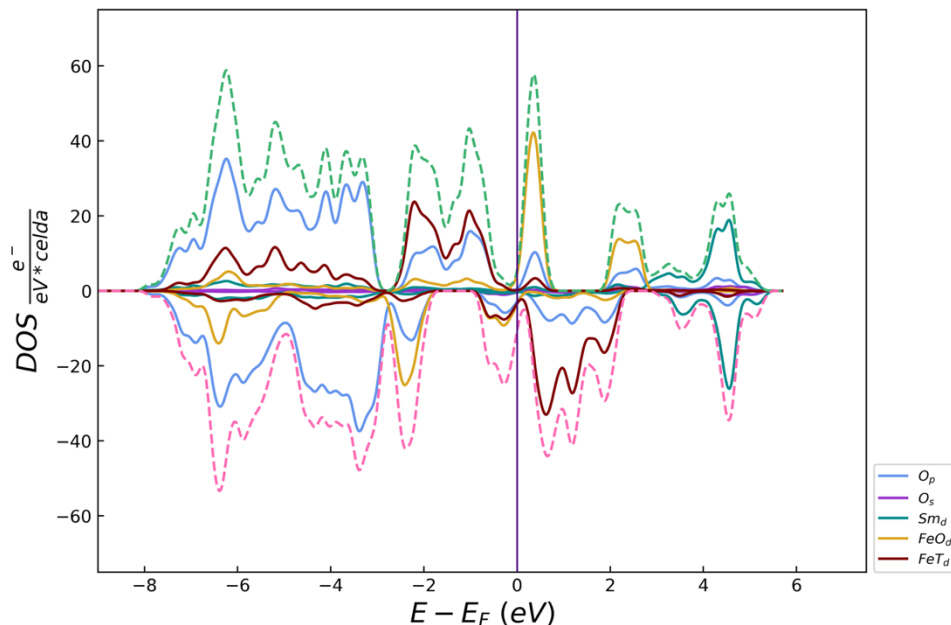


Figura 38. Densidad de estados proyectada (PDOS). La DOS total se representa mediante líneas punteadas. El signo determina la dirección del spin correspondiente a cada estado.

Notablemente, la mayor contribución alrededor de E_F proviene de los orbitales d asociados a átomos de Fe, junto con estados de oxígeno, cuya presencia es lógica dado el enlace que existe entre ambos. Se nota una DOS nula para Sm en dicha región, de modo que su comportamiento está siendo descrito de manera correcta. Esto es relevante para descartar que el problema sea la presencia de un ion lantánido, los cuales son particularmente difíciles de tratar utilizando DFT (Bork et al., 2012; Majid et al., 2014). De esta manera, la evidencia apunta a que el problema radica en describir apropiadamente las interacciones del Fe. El origen probablemente esté asociado al mismo magnetismo que hace interesante el estudio de nuestra estructura.

En vista de estos resultados, se determinó que LSDA no es un nivel de teoría suficiente para describir al SmIG de una manera apropiada. Dicha falla apunta a que se tienen efectos de correlación más fuertes, de modo que la solución más directa consiste en la implementación de DFT+U, diseñado específicamente para este tipo de casos. El uso de LDA/LSDA+U está bien documentado como una buena descripción para materiales fuertemente correlacionados (Craco et al., 2019; Mulwa et al., 2016) mejorando la descripción de distintas propiedades, sin complicar notablemente los cálculos.

4.5.4. Estructura de bandas y densidad de estados: GGA

4.5.4.1. Quantum-ESPRESSO

Una vez determinado que LSDA no era suficiente para describir la estructura electrónica del SmIG con los pseudopotenciales de Quantum-ESPRESSO, se calculó la estructura electrónica mediante GGA, de la “variedad” PBEsol (Csonka et al., 2009). La Figura 39 muestra las bandas

obtenidas bajo este nivel de teoría, descompuestas por spin. Su forma general es consistente con cálculos publicados sobre *garnets* con otras composiciones

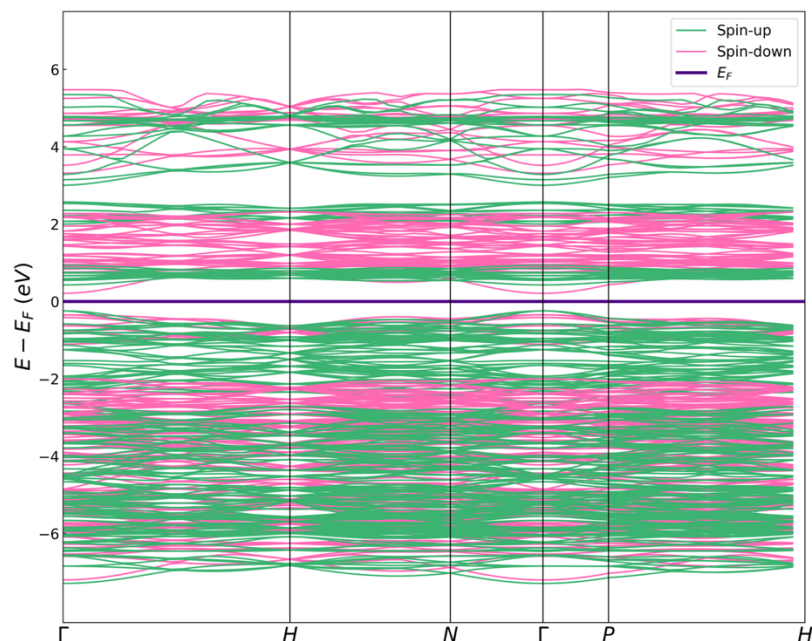


Figura 39. Estructura de bandas del SmlG, calculada utilizando un potencial de intercambio correlación tipo GGA.

La densidad proyectada de estados bajo esta descripción se presenta en la Figura 40. Notamos que, si bien en este caso existe una *band-gap*, es mucho más pequeño que lo observado experimentalmente (Liu et al., 2016). Asimismo, PBEsol por sí solo no logra evitar la excesiva deslocalización de los orbitales asociados a metales de transición.

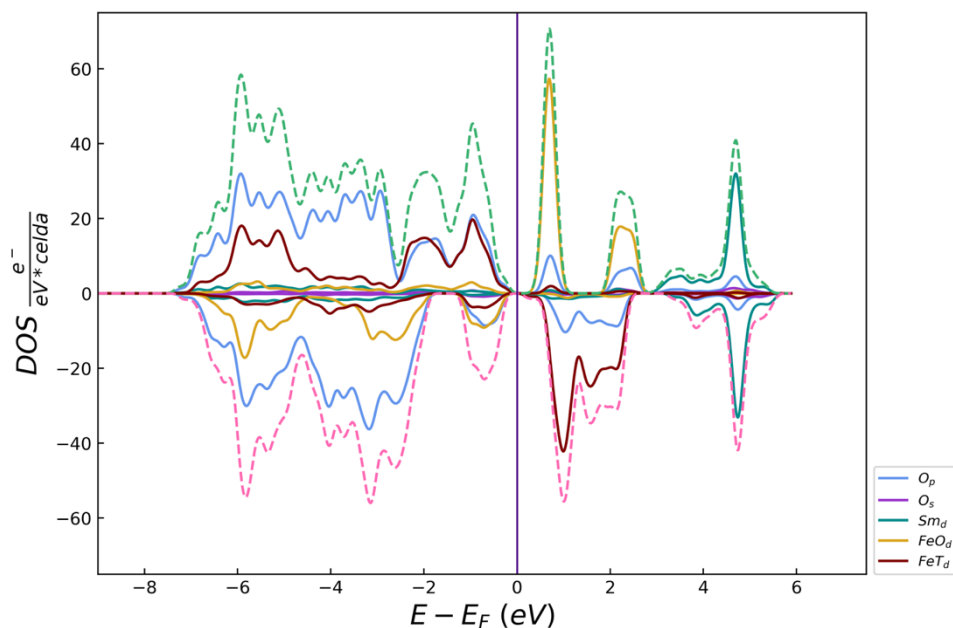


Figura 40. Densidad proyectada de estados para el SmlG, obtenida con un potencial de intercambio-correlación tipo PBEsol.

4.5.4.2. VASP

Realizar los mismos cálculos en VASP llevó a resultados básicamente equivalentes, como veremos a continuación. El GGA mejor optimizado en VASP es PBE, de modo que seguimos dicha recomendación. Los resultados para la estructura de bandas se presentan en la Figura 41 y utilizan el nivel de Fermi determinado a partir del cálculo de densidad de estados. Esto se debe a que el método del tetraedro utilizado para la DOS provee energías más precisas. Las gráficas de bandas en VASP se extrajeron utilizando la librería de Python PyProcar (Herath et al., 2020).

La forma de las bandas en VASP coincide con las obtenidas con el GGA de ESPRESSO. En términos generales, la curvatura es muy pequeña, indicando una masa efectiva comparativamente grande de los electrones en el material. Asimismo, prácticamente todas las bandas presentan una dirección de spin muy bien definida, consistente con el orden ferrimagnético. La única desviación de dicho comportamiento se observa alrededor de 4 eV, en la dirección Γ .

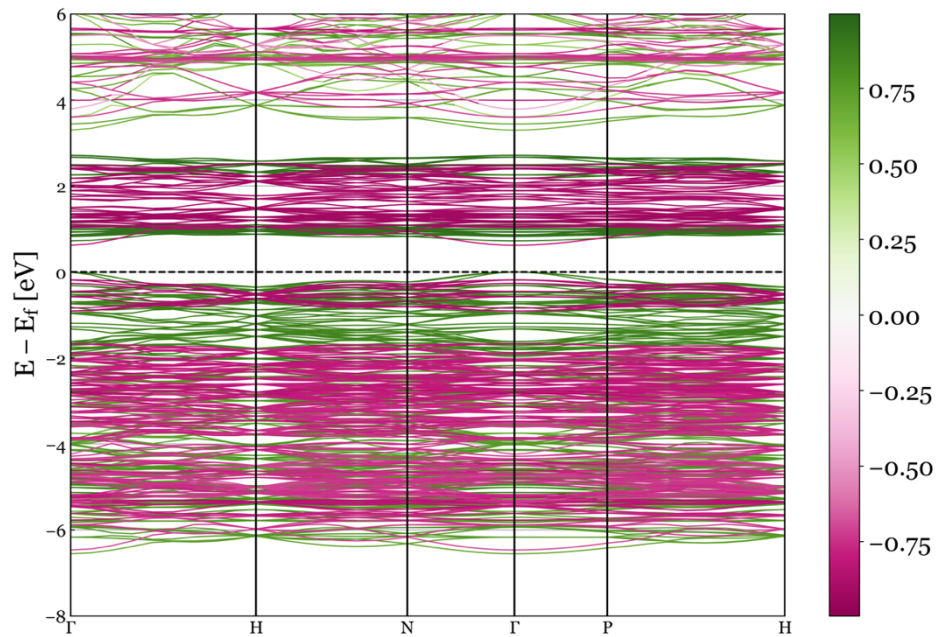


Figura 41. Estructura de bandas para el SmI₂ en el grupo espacial 1a-3d, calculada utilizando un potencial de intercambio-correlación tipo GGA. El color indica la dirección del spin en cada banda, con valores de acuerdo con la leyenda.

Para entender mejor el comportamiento antes mencionado y la naturaleza de los enlaces presentes, vale la pena analizar la densidad de estados (DOS) proyectada a orbitales atómicos, como se presenta en la Figura 42. La forma general de la DOS corresponde con la reportada en estudios del YIG (Baettig y Oguchi, 2008; Tao et al., 2015). Lo primero que salta la vista es que la región señalada en el párrafo anterior la mayor parte de los estados están asociados a átomos de Sm.

Continuando con el análisis de la DOS proyectada de Sm, resalta que no se presenta el desfase esperado debido al acoplamiento antiferromagnético $Sm - Fe_T$. Esto se puede explicar como una consecuencia directa del congelamiento de los electrones 4f en el potencial PAW seleccionado. También por eso hay una menor polarización del spin en dicha región.

El resto de las características de interés es consistente con lo observado en ESPRESSO. La región de valencia sigue caracterizándose principalmente por una alta hibridación entre átomos de oxígeno con ambas variedades de hierro, el cual suele presentar un spin definido, con pequeñas fluctuaciones.

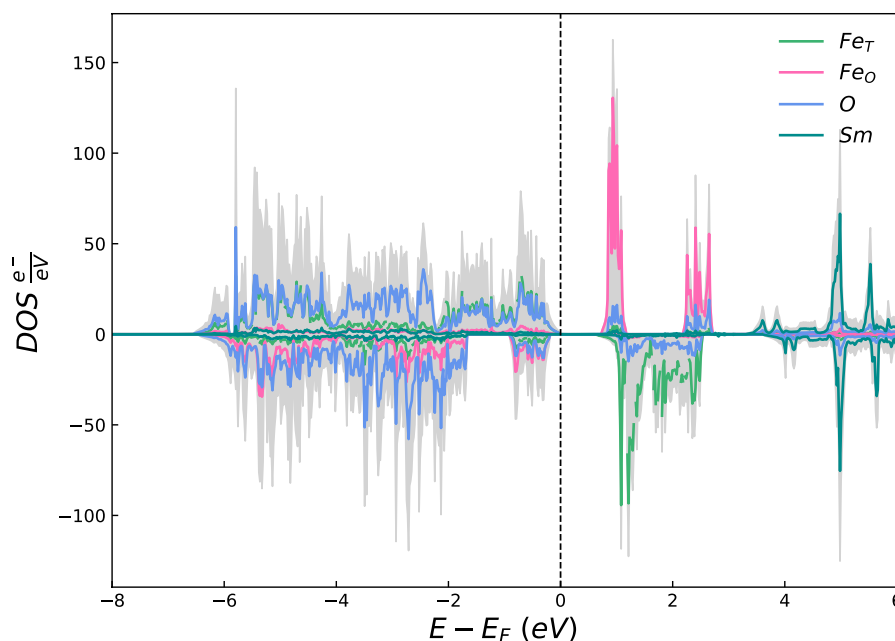


Figura 42. Densidad de estados (DOS) para el SmIG, proyectada a orbitales atómicos. Podemos notar claramente la hibridación entre los cationes y el oxígeno.

Los resultados de VASP bajo GGA siguen sin ser ideales. Se presenta también la excesiva deslocalización de los estados de Fe en la región de valencia, así como la subestimación del band-gap inevitable bajo el marco de DFT convencional. Esto dio lugar a la implementación de GGA+U.

4.5.5. DFT+U: respuesta lineal

El primer paso para hacer una simulación utilizando DFT+U radica en la elección del parámetro que le da su nombre. Existen distintos métodos para determinar el mismo,

Formalmente, la manera analítica de calcular el parámetro U de Hubbard para un átomo en un sistema dado es función de su coordinación y el pseudopotencial/conjunto de datos PAW utilizado. Sin embargo, el proceso involucra la construcción de una supercelda para evitar auto-interacción y dos matrices de respuesta (correspondientes a la respuesta inicial y al final de un ciclo SCF), las cuales son de tamaño $n \times n$, donde n es el número de átomos dentro de la

supercelda a tratar. Estas a su vez deben invertirse y restarse, para obtener el valor del parámetro U correspondiente.

Si bien esta tarea es en principio, realizable, su costo computacional, incluso con los recursos del CADS, resulta prohibitivo. Consideremos que la celda *primitiva* del SmIG contiene 80 átomos y que para construir una supercelda en cada dirección, tenemos que duplicar, al menos, cada dirección. Esto significa que la celda a calcular sería de $2 \times 2 \times 2$ veces el tamaño de la primitiva, dando un total de 640 átomos. Si añadimos que el tiempo de cálculo no aumenta linealmente, nos damos cuenta de la poca practicidad de este método para nuestro caso. Y esto es antes de considerar el análisis de los datos de salida, que constituye un reto por sí mismo.

Llegando a este punto, se presentan tres opciones: seleccionar los valores de U de manera semiempírica, eligiendo el que resulte en valores del band-gap más cercanos al medido experimentalmente, calcular los valores sobre otro sistema que presente ambas coordinaciones de Fe, pero con una celda más pequeña (magnetita, por ejemplo) o realizar una aproximación sobre el método de la respuesta lineal. Con el propósito de eliminar posibles arbitrariedades en la elección del parámetro, se decidió, en primera instancia, tomar la tercera opción.

La aproximación tomada fue la siguiente: si bien en primera instancia el valor de U se ve influenciado por los átomos vecinos durante la inversión de la matriz, seguirán predominando los términos de la diagonal. Asimismo, dado que el valor de U converge al aumentar el tamaño de la supercelda, podemos considerar la celda primitiva como una aproximación de orden cero, y calcular a partir de la misma. De este modo, el cálculo de U queda a partir de la ecuación (55), que consiste únicamente en la resta del inverso de las pendientes obtenidas del ajuste lineal a la respuesta ante una pequeña perturbación α .

$$U = \chi_{011}^{-1} - \chi_{11}^{-1} \quad (55)$$

Una vez definida la aproximación, se realizó el cálculo pertinente sobre la estructura del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, y se extrajeron las respuestas para los átomos de hierro en coordinaciones tetraédrica (Figura 43) y octaédrica (Figura 44). La distinción de estos dos casos como especies diferentes resulta fundamental para la descripción tanto del comportamiento magnético, como energético, debido a los efectos del campo cristalino.

4.5.5.1. Quantum ESPRESSO

Para *ESPRESSO*, el cálculo se realizó sobre la celda primitiva, a raíz de que el programa no escala bien cuando se incrementa el número de átomos, y el mínimo para poder distinguir realmente un átomo Fe bajo las condiciones de frontera periódicas es una celda de $2 \times 2 \times 2$. Intentos preliminares de realizar simulaciones bajo estas condiciones dejaron claro que este cálculo no sería un uso eficiente de tiempo de cómputo.

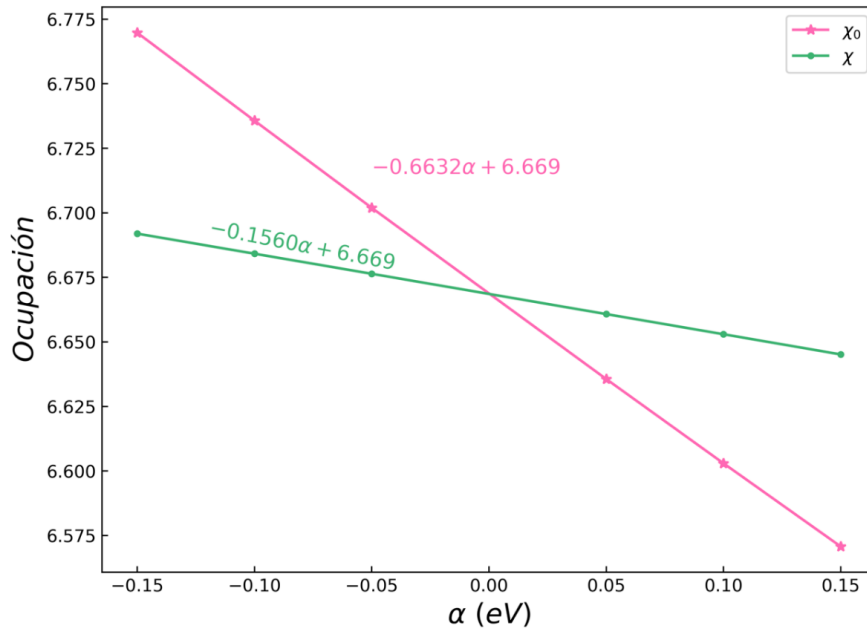


Figura 43. Respuesta calculada para los átomos de Fe en coordinación tetraédrica. El valor correspondiente es $U = 4.9027 \text{ eV}$.

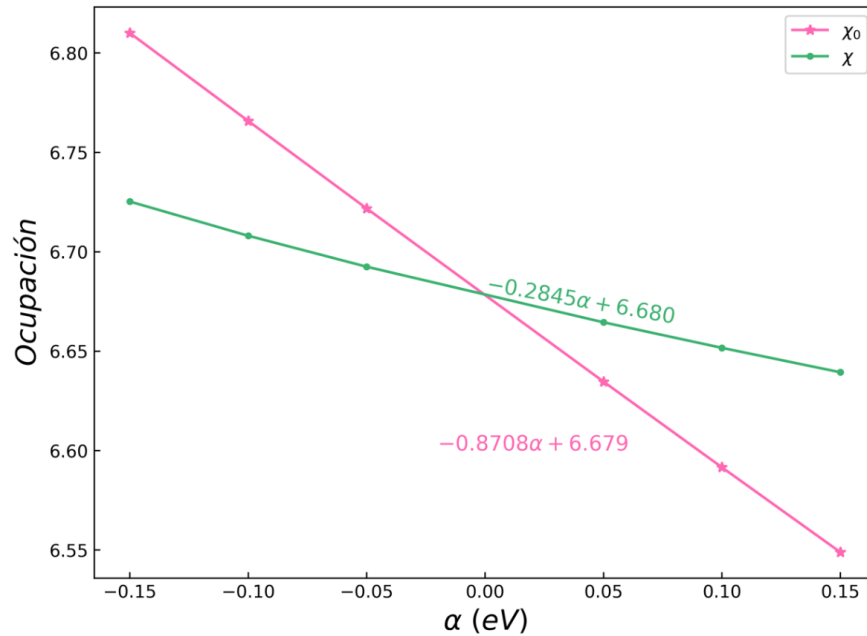


Figura 44. Respuesta obtenida para el hierro en coordinación octaédrica. Bajo este entorno, se calculó $U = 2.3663 \text{ eV}$.

De la Figura 43, se nota que la respuesta de los niveles de ocupación del hierro tetraédrico (Fe_T) es, en efecto, lineal ante ligeras perturbaciones de energía. A partir del inverso de las pendientes para las respuestas inicial y SCF, se calculó un valor $U = 4.9027 \text{ eV}$. Por su parte, para el caso octaédrico (Fe_O), hay una curvatura muy ligera en la región $\alpha \in [-0.15, -0.05] \text{ eV}$, en el caso de respuesta SCF. A pesar de ello, la aproximación lineal sigue resultando razonable, llevando a $U = 2.3663 \text{ eV}$.

4.5.5.2. VASP

La mayor eficiencia del algoritmo de VASP, en conjunto con el menor tamaño de base requerido por sus pseudopotenciales, permitió realizar una mejor aproximación al valor de U . Para esto, se utilizó una supercelda de $2 \times 2 \times 2$ veces la celda primitiva, separando la función de onda del átomo de interés de las demás. Es importante notar que la implementación del método en VASP contiene un cambio de signo implícito para el cálculo del parámetro de Hubbard. La Figura 45 presenta los resultados obtenidos para hierro en coordinación tetraédrica.

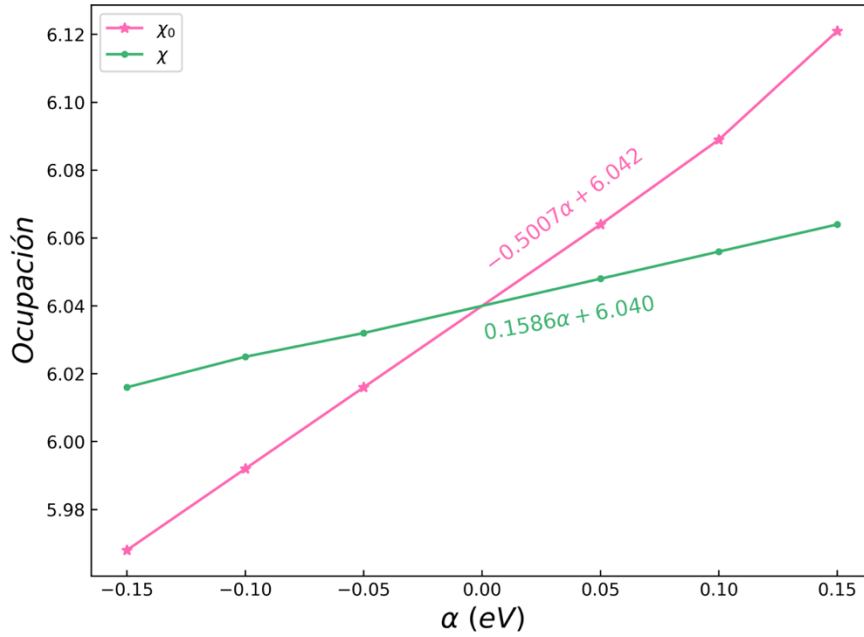


Figura 45. Respuesta obtenida para Fe_T utilizando VASP. Se determinó $U = 4.3092$ eV.

Claramente, la respuesta obtenida en VASP presenta una ligera desviación de un comportamiento perfectamente lineal. Sin embargo, se decidió seguir con los resultados obtenidos, a raíz de que la discrepancia sólo es significativa en uno de los extremos. El valor determinado de 4.3092 eV es cercano al que se encontró en Quantum-ESPRESSO, si bien no tiene demasiado sentido comparar datos obtenidos con potenciales distintos.

Como se ve en la Figura 46, los resultados para el caso de Fe_O también presentan una variación pequeña respecto al comportamiento esperado. En este caso, U difiere en mayor medida de la determinada mediante el otro software, con $U = 6.0926$ eV. Esto no es razón para preocuparse, recordemos que en ESPRESSO el potencial de correlación era LSDA, aquí estamos tratando con un GGA tipo PBE.

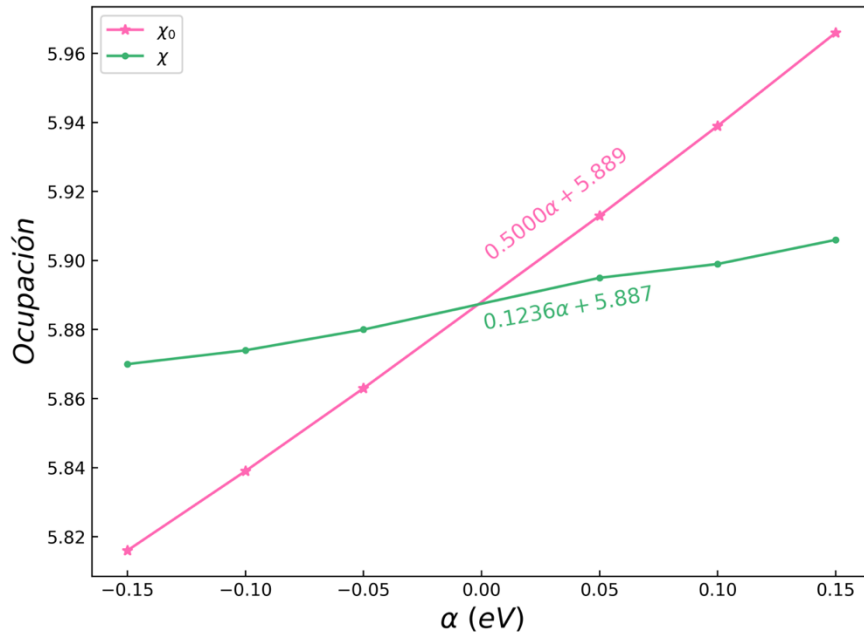


Figura 46. Respuesta obtenida para el caso de FeO . Se determinó $U = 6.0926$ eV.

4.5.6. DFT+U: Relajación

Habiendo determinado el valor apropiado de U para nuestro sistema, se repitió la etapa de relajación. Esto como consecuencia de que la implementación del término de Hubbard no sólo ayuda a describir mejor la estructura de bandas de nuestro material, sino que afecta todas las propiedades que derivan de la estructura electrónica del mismo. Y dentro de ellas, se encuentra el parámetro de red. Dado esto, se repitió el procedimiento de la sección 4.5.2. Los resultados finales de la relajación, comparados con el modelo inicial descrito utilizando LSDA (ESPRESSO) y GGA (VASP), se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros para las estructuras relajadas utilizando DFT+U.

Método	Parámetro de red (Å)	Error (%)	O_x	O_y	O_z
LSDA	12.16544	2.86	-0.02736	0.05253	0.14488
LSDA+U	12.338758	1.47	-0.02747	0.05626	0.14939
GGA (VASP)	12.5231329	8.66E-07	-0.02904	0.05478	0.14938
GGA+U	12.6434659	0.961	-0.02792	0.05455	0.14993
Experimental	12.523133	-	-0.03066	0.05348	0.14961

De la Tabla 9 encontramos un par de tendencias notables. Primeramente, encontramos que, en general, el uso de DFT+U ocasiona un aumento en el parámetro de red. Desde el punto de vista físico, el término de Hubbard introduce una repulsión entre sitios de Fe^{3+} . En consecuencia, los átomos de hierro intentarán aumentar la distancia entre sí. Sin embargo, la simetría de la red ocasiona que las fuerzas sobre sus sitios sean nulas. Esto sólo se puede mediante un incremento del volumen de la celda y en consecuencia del parámetro de red.

4.5.7. DFT+U: Estructura de bandas

4.5.7.1. LSDA+U (Quantum-ESPRESSO)

Una vez calculado el valor teórico del parámetro de Hubbard correspondiente a las dos especies de Fe presentes en nuestra estructura, y relajando la misma, pasamos a obtener la estructura de bandas y DOS.

La estructura de bandas revela que LSDA+U es, en efecto, suficiente para una reproducción más acertada de las propiedades electrónicas del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Específicamente, la adición del término de Hubbard se ve asociada directamente con la aparición de un *band-gap*, en la región que rodea a la energía de Fermi. Esto corresponde con lo esperado a partir de las observaciones experimentales, y se observa claramente en la Figura 47.

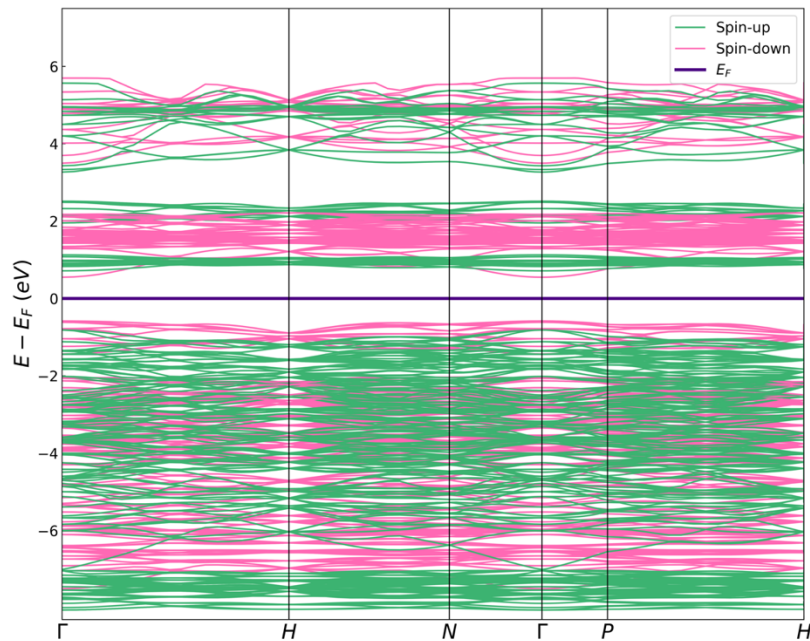


Figura 47. Estructura de bandas para el $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ dentro del grupo *la-3d*, calculada utilizando LSDA+U.

En la Figura 47, la naturaleza ferrimagnética del $\text{SmI}G$ se manifiesta en que el valor del band-gap varía para las dos direcciones de spin, siendo mayor en la dirección *up*, mientras que en la dirección *down*, $E_g \approx 0.6 \text{ eV}$. En ambos casos la transición es de naturaleza directa. Para analizar lo que ocurre, así como el efecto del parámetro U más a fondo, vale la pena observar la PDOS descompuesta en términos de cada átomo constituyente, presentada en la Figura 48.

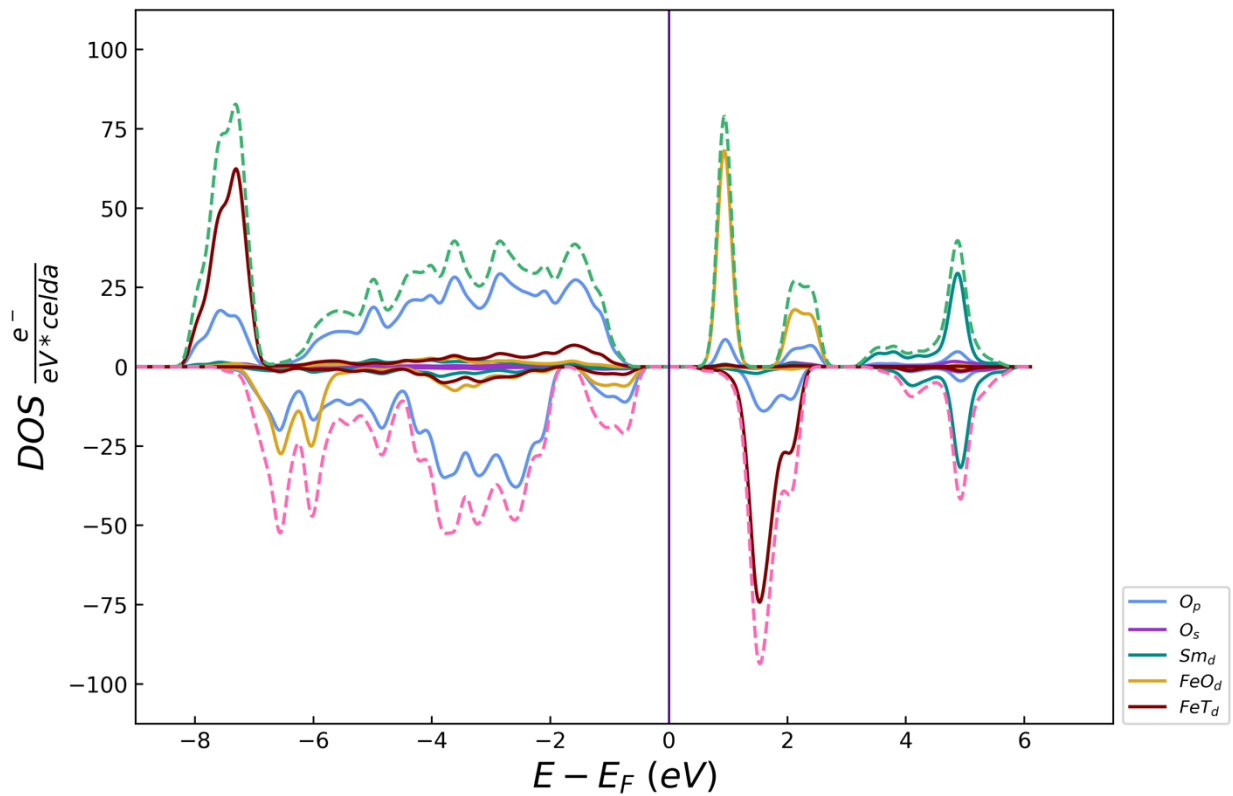


Figura 48. DOS descompuesta en términos de orbitales atómicos, obtenida a partir de cálculos bajo el formalismo LSDA+U. Las líneas punteadas representan el total en cada dirección de spin.

Comparando la Figura 48 con la Figura 38, resulta claro el efecto que tiene el parámetro de Hubbard sobre la estructura electrónica del SmlG. Está forzando a los estados d del hierro a tomar una distribución más *localizada*, alejándolos del límite de la banda de valencia y reduciendo su energía. Este efecto se puede entender mejor analizando por qué LSDA falló al describir nuestro material como un aislante.

LSDA falla debido a su tratamiento aproximado de los términos de intercambio-correlación. Dentro de los términos presentes en el Hamiltoniano, existe uno correspondiente a auto-interacción de un estado electrónico consigo mismo, el llamado término de Hartree. Si la teoría realizara un manejo exacto, este se vería cancelado por términos contenidos dentro de v_{xc} . El problema radica en que, en la práctica, no conocemos este último.

Al no cancelarse el término de Hartree, la densidad de carga de un orbital dado se repele a sí misma, teniendo como consecuencia directa la deslocalización de los electrones asociada con dicho nivel de energía (Himmetoglu et al., 2014), dando lugar al comportamiento metálico observado originalmente. El término de Hubbard corrige esta falla en la teoría, y restaura el comportamiento localizado esperado para los electrones d.

Esto se debe a que el término adicional incrementa la repulsión entre los orbitales d de Fe, como se explicó a detalle en la sección 2.2.12.2.

4.5.7.2. GGA+U (VASP)

La estructura de bandas calculada en VASP utilizando GGA+U reproduce de manera sorprendente la mayor parte de las propiedades del SmIG. El *band-gap* se encuentra más cerca de lo encontrado experimentalmente, describiendo mejor la naturaleza aislante del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

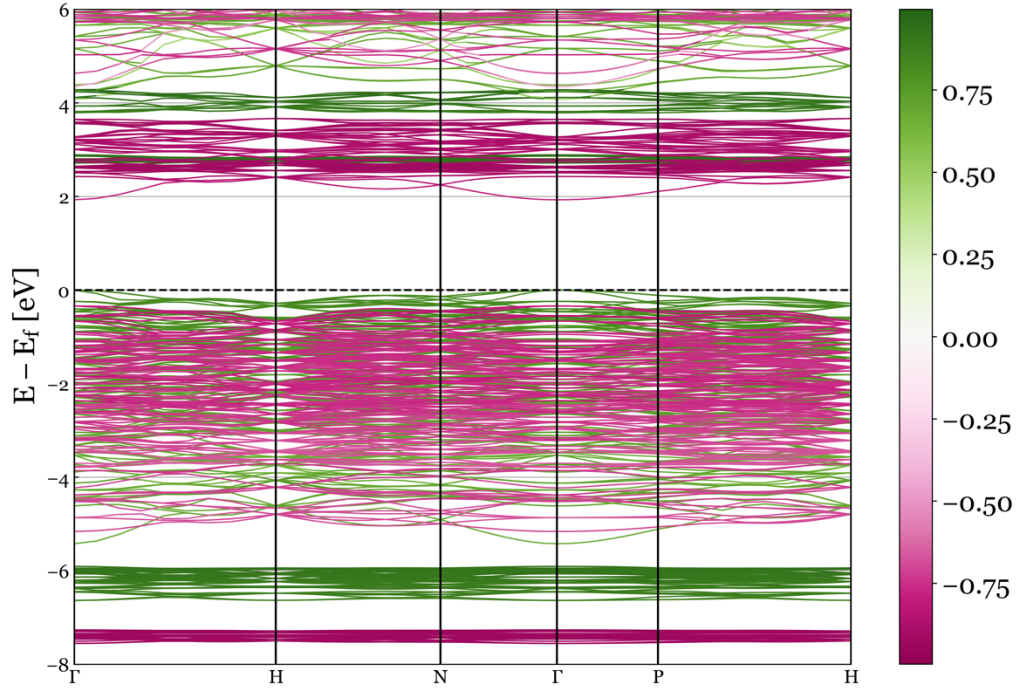


Figura 49. Estructura de bandas del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ descrito mediante GGA+U, calculada en VASP. El color indica la descomposición de la banda en términos de dirección de spin.

Para corroborar la validez de los resultados, se analiza también la densidad de estados (DOS), particularmente al proyectarla a orbitales atómicos, como se presenta en la Figura 50. De nuevo, la diferencia más notable con DFT “tradicional” es la alta localización de los orbitales d Fe, formando bandas estrechas. Se aprecia también que, en este caso, los átomos de Sm sí presentan un comportamiento magnético. Esto probablemente se asocie con un efecto indirecto de la inclusión del parámetro de Hubbard en otros átomos.

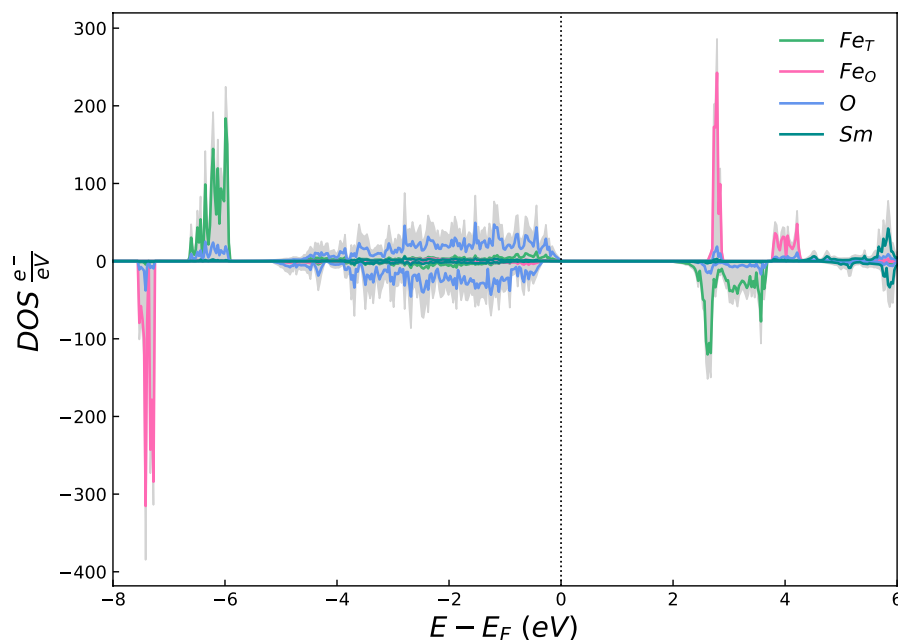


Figura 50. Densidad de estados (DOS) calculada en VASP mediante GGA+U.

Se concluye entonces que GGA+U provee una mejor descripción de la estructura electrónica del SmIG, la cual resulta suficientemente buena para extraer más información del sistema. Se pasará ahora a analizar la naturaleza de las bandas en términos de orbitales atómicos.

4.5.8. Comparación con resultados experimentales

Una vez se ha verificado que nuestro modelo provee resultados razonables, es importante contrastar sus predicciones con los resultados experimentales pertinentes. En el presente caso, donde la mayor parte de la información obtenida está en las bandas de valencia y conducción, podemos compararla con la información que encontramos en UV-Vis.

Se analizará, en primera instancia, la descomposición de las bandas en términos de orbitales atómicos. Después, elaborando sobre este entendimiento, se relacionarán estos resultados con las transiciones mencionadas en la sección 4.4

El primer caso de estudio será la proyección de las bandas a orbitales atómicos correspondientes con los átomos de Fe_T , que podemos apreciar en la Figura 51. Se nota una distribución altamente localizada de los estados correspondientes. Las bandas asociadas se encuentran aproximadamente en -7 a -6 eV y 2 a 4 eV.

Esta última región resulta la más importante, pues se trata del inicio de la banda de conducción. Es decir, ahí tenemos el orbital desocupado de menor energía (LUMO del inglés *lowest unoccupied molecular orbital*). Notamos también que las primeras bandas tienen un carácter que se desvía ligeramente del atómico. Este resultado es esperado, los estados en una estructura cristalina típicamente difieren de los del átomo aislado. Sin embargo, revisando la Figura 50, la

PDOS en esta región energética tiene un carácter principalmente compuesto de Fe_T , corroborando nuestro análisis.

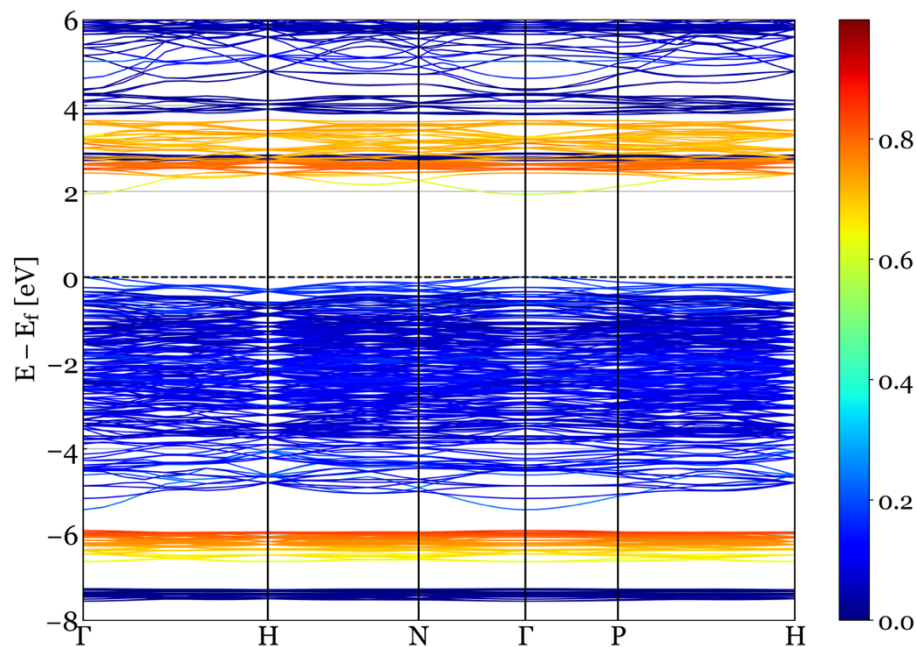


Figura 51. Proyección de la estructura de bandas del SmlG a orbitales asociados con átomos de Fe_T .

Para complementar la información obtenida de la Figura 51, y dado que se trata de un óxido, resulta conveniente también examinar la proyección de las bandas a estados de oxígeno, que puede verse en la Figura 52. Lo primero que salta a la vista es la mayor dispersión de los niveles energéticos, consistente con el comportamiento esperado de los orbitales p involucrados en el enlace.

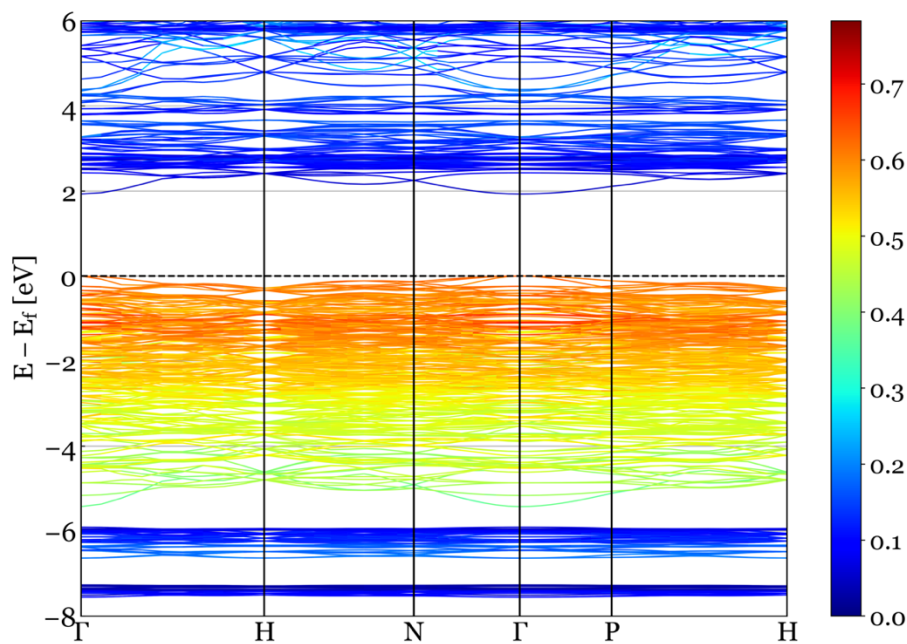


Figura 52. Proyección de las bandas del SmlG a orbitales atómicos de O.

Se observa también otra tendencia notable en la Figura 52. Los niveles más altos dentro de la banda de conducción (HOMO del inglés *highest occupied molecular orbital*) corresponden a oxígeno. Recordemos por un momento lo que encontramos en el espectro UV-Vis. Se observaba que la primera zona de la absorción (y en consecuencia la que típicamente se podría apreciar a partir de la estructura de bandas) se relaciona con una transferencia de carga Fe-O. En consecuencia, se esperaría que esta transición sea la que tenga lugar cuando un electrón brinca de la banda de valencia a la de conducción.

Ahora bien, es posible también graficar las bandas separadamente según su *spin*, como se ve en la Figura 53. En la estructura del *garnet*, cada electrón tendrá un *spin* definido. Y dado el principio de exclusión de Pauli, este será crucial al momento de plantear el mecanismo para la transición. Exacerbando la situación, claramente el tamaño del E_g (así como su posición relativa) no es el mismo para las distintas direcciones de *spin*, consecuencia del ferrimagnetismo del material.

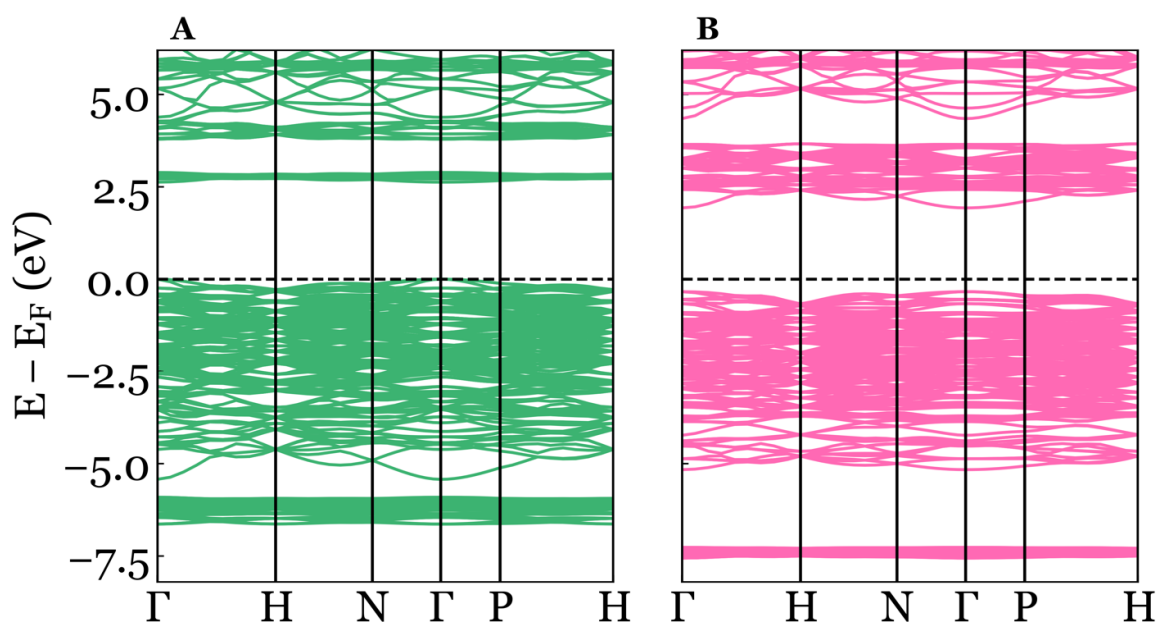


Figura 53. Estructura de bandas del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ descrita utilizando GGA+U, separada por *spin*. A) *spin-up*. B) *spin-down*.

Entonces, ¿cómo se define el *band-gap* en nuestro material? La respuesta se obtiene a partir del análisis conjunto de las transiciones detalladas en la Figura 27 y el mecanismo de enlace que se presenta en la Figura 54, la cual detalla el acoplamiento antiferromagnético del SmIG.

La capa de valencia de Fe^{3+} corresponde a un estado $3d^5$. Esto implica que todos los orbitales d tienen al menos un electrón (Figura 54 A). Una transferencia de carga O-Fe implica entonces que el electrón intercambiado requiere tener un *spin opuesto* a los electrones de valencia del átomo de Fe receptor. De otro modo, el electrón excitado tendría que *girar* su *spin*, lo cual conlleva un costo energético asociado. Esto a su vez induciría carga en el átomo Fe_O vecino, y un desbalance de cargas que conllevaría a otra reconfiguración del sistema. Además de la energía que esto requeriría, para llevar al estado a una configuración estable el estado final probablemente sería

el mismo que si el electrón simplemente proviniera de una banda con el spin apropiado desde el inicio.

En consecuencia, y considerando que la región más baja de la banda de conducción se identifica con átomos de Fe_T , concluimos que la Figura 54 B representa la configuración más probable tras la transferencia de carga.

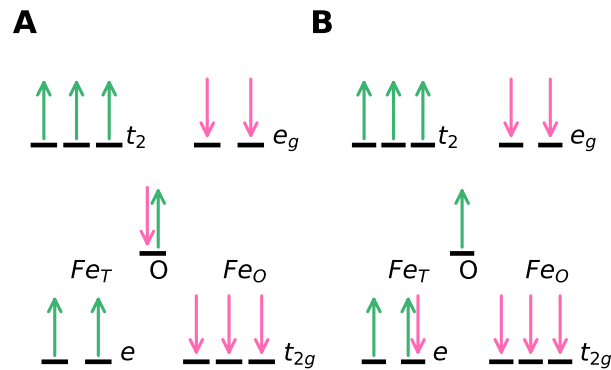


Figura 54. Mecanismo de enlace en la estructura de los garnets. A) Estado base B) Transferencia de carga a un sitio tetraédrico.

Con esta información, es posible ahora identificar el band-gap de nuestro material dentro de la estructura de bandas calculada. El máximo apropiado de la banda de conducción será un estado asociado a oxígeno con *spin-down*. El mínimo de la banda de conducción es, por su parte, un estado *spin-down* con carácter Fe_T . En consecuencia, el band-gap en nuestro caso será simplemente la diferencia energética entre estos dos niveles, teniendo un valor aproximado de 2.2 eV, lo cual se ilustra en la Figura 55.

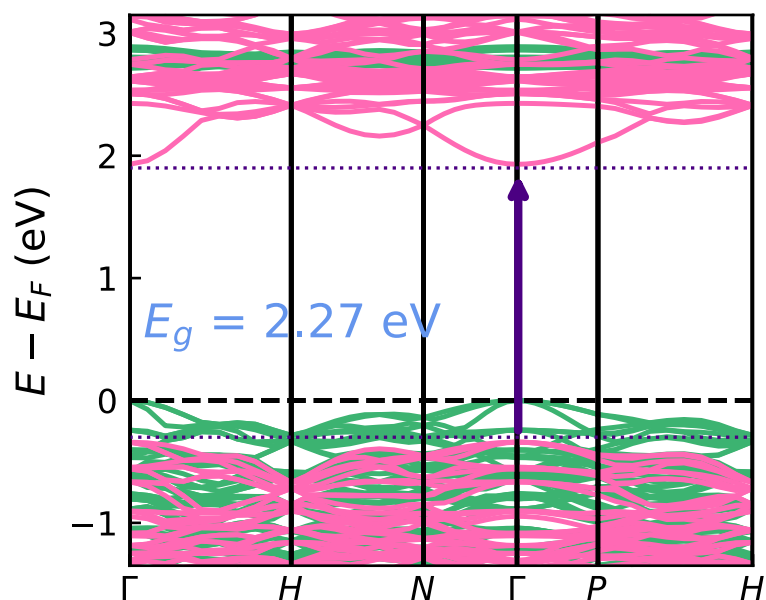


Figura 55. Band-gap calculado mediante DFT+U para $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

El valor calculado para el band-gap a partir de DFT+U se aproxima notablemente bien al medido experimentalmente de 2.26-2.27 eV, reportado en la Figura 28. La diferencia entra dentro de la incertidumbre de la medición experimental, haciendo los valores idénticos a efectos prácticos. Considerando las limitaciones intrínsecas de DFT al describir estados excitados, este nivel de cercanía es excepcional.

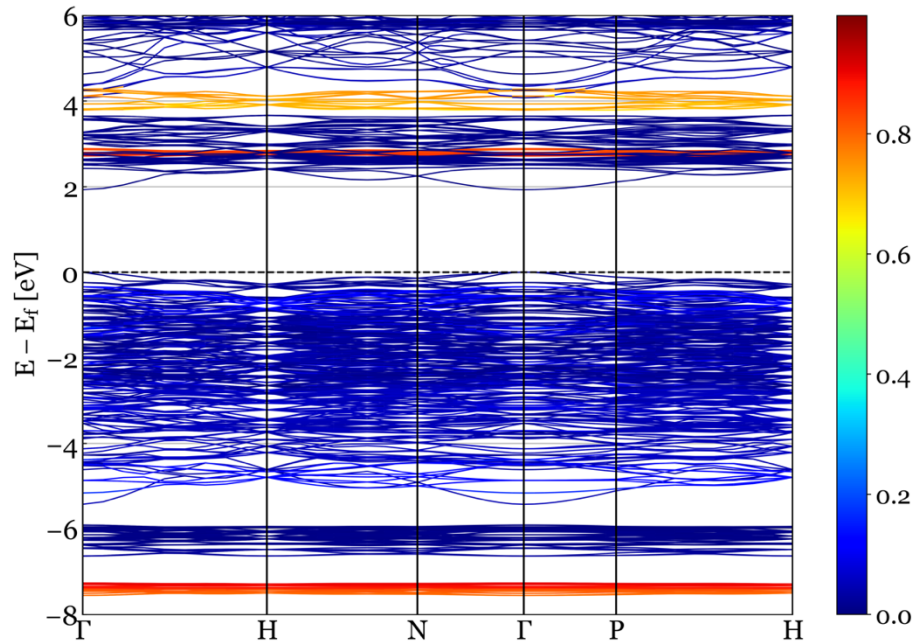
La proximidad entre los resultados experimentales y computacionales implica que PBE+U describe excelentemente la estructura del *garnet* de samario-hierro. Para validar adicionalmente estos resultados, se realizó una revisión de la literatura, presentada en la Tabla 10. Esto reveló que, si bien mediciones del band-gap del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ son escasas, el valor que se reporta para material sintetizado utilizando el método sol-gel con ácido cítrico es prácticamente idéntico al de nuestra muestra, y en consecuencia al calculado utilizando PBE+U.

Tabla 10. Band-gap calculado y parámetro de red del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, obtenidos de resultados computacionales y experimentales.

Método	a (Å)	E_g (eV)	Fuente
LSDA	12.1654	N/A	Este trabajo
LSDA+U	12.3387	1.13	Este trabajo
PBE	12.5231	0.80	Este trabajo
PBE+U	12.6435	2.26-2.27	Este trabajo
Sol-gel PVA	12.5231(3)	2.27	Este trabajo
Estado sólido	12.5350(4)	2.02	(Liu et al., 2017)
Sol-gel (citrato)	12.5413(4)	2.28	(Liu et al., 2017)

Llama la atención que el valor reportado previamente por estado sólido difiere bastante tanto de lo medido en UV-Vis, como el valor que predice DFT. Esto puede parecer extraño a primera vista, pero se vuelve bastante razonable una vez se considera que los productos del método cerámico suelen presentar una menor cristalinidad, alta variabilidad en el tamaño de partícula, así como composición inhomogénea comparados con la síntesis sol-gel (Robertz et al., 2001). Además, los límites de grano también juegan un papel importante en las propiedades electrónicas de los materiales (Liu et al., 2008). Que el valor medido experimentalmente coincida con el encontrado para aquel sintetizado por el método sol-gel con citratos, a pesar de una diferencia sensible en el parámetro de red (0.018 Å), apoya esta noción.

Dado que la región más alta de la banda de valencia corresponde a oxígeno, y la más baja de la banda de conducción a Fe, se está reproduciendo el comportamiento esperado.



4.5.9. Vacancias de oxígeno

Los resultados presentados en la sección 4.5.7.2 son sumamente interesantes y proveen información importante sobre la estructura electrónica de nuestro material, asumiendo una estequiometría y ordenamiento cristalino perfectos. Sin embargo, en la práctica, es posible la aparición de vacancias de oxígeno durante el proceso de calcinación.

Bajo esta línea de pensamiento es que se analizó el comportamiento del sistema ante la remoción de un átomo de oxígeno dentro de la celda primitiva. El átomo se eligió de manera aleatoria, puesto que nuestro principal interés era saber si las bandas se verían alteradas de manera significativa ante una modificación pequeña.

La DOS obtenida a partir de este modelo se presenta en la Figura 56. Se observa, notablemente, la presencia de dos estados dentro la región del *band-gap*. Esto es normal, puesto que lo que las vacancias de oxígeno inducen es equivalente a un dopaje de la estructura con Fe^{2+} . En consecuencia, los niveles presentes en esta región se pueden conceptualizar como niveles de dopante. Más allá de eso, se observa también un *splitting* en los niveles de energía para FeO , lo cual indica una reacción al rompimiento local de la simetría.

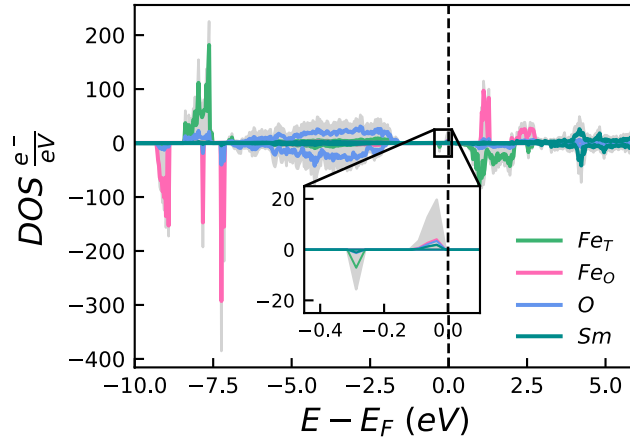


Figura 56. Densidad de estados (DOS) obtenida mediante el modelo con inclusión de vacancias.

Sin embargo, como podemos apreciar con claridad en la Figura 57, este modelo sobreestima significativamente el valor de E_g . Esto es una indicación de que el modelo no describe correctamente al sistema, ocasionando que se descartara.

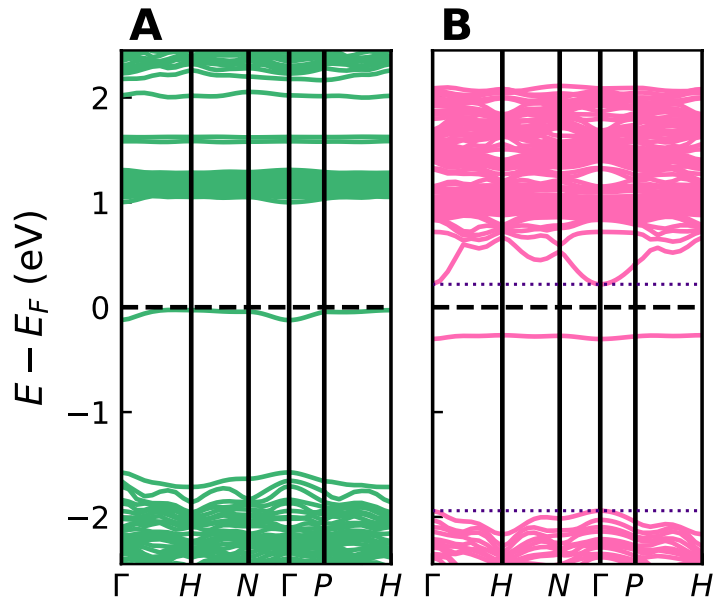


Figura 57. Estructura de bandas obtenida mediante el modelo con introducción de vacancias.

Finalmente, para corroborar la información de la Figura 56, se presenta en la Figura 58 una descomposición de las bandas por carácter Fe_T . El análisis revela que los estados de dopante son principalmente asociados al hierro, pero con un carácter altamente hibridizado.

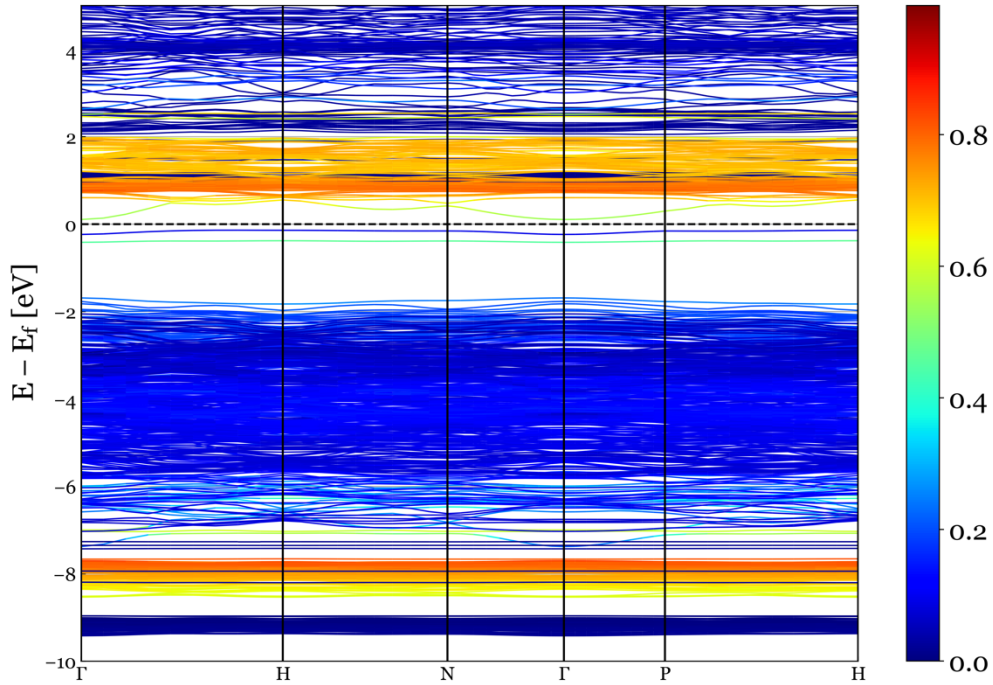


Figura 58. Estructura de bandas para el modelo de vacancias, en el canal de Fe_T .

4.6. DFT: grupo R-3

4.6.1. Relajación estructural

La relajación estructural del material partiendo del grupo R-3 nos llevó a un resultado sumamente importante. Al optimizar la forma de la celda, sin ninguna restricción sobre las posiciones atómicas, la geometría obtenida por el programa era, en efecto, la estructura descrita en el grupo cúbico (No. 230). Este resultado resulta particularmente significativo debido a que el algoritmo RMM-DIIS converge siempre al mínimo más cercano (Hafner, 2008), implicando que no existen estructuras romboédricas que tengan menor energía que la celda clásica.

Posteriormente, realizamos cálculos indicando al programa que conservara la geometría inicial y restringiendo grados de libertad de algunos átomos, lo que nos permitió conservar la simetría trigonal. Comparando las energías, encontramos que, en efecto, la energía del grupo cúbico es, para este caso ideal, menor a la del grupo R-3, sustentando la decisión del programa de regresar el material a simetría cúbica. Esto se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11. Comparación energética entre cálculos DFT+U para simetrías cúbica y trigonal.

Grupo espacial	U [Fe_T] (eV)	U [Fe_O] (eV)	E (eV)	E (eV/átomo)
$Ia\bar{3}d$	4.309	6.093	-587.2341	-7.340426
$R\bar{3}$	6.517	7.083	-573.8876	-7.173595

Estos resultados nos indican que en el caso de SmIG, para un cristal absolutamente perfecto, la estructura cúbica es más estable que la romboédrica, por alrededor de 0.17 eV/átomo. Tenemos

también discrepancia en los valores de U , la cual indica que la distorsión de los poliedros no es igual en ambas descripciones.

4.7. DFT: intercambio de posiciones

El hecho de que la relajación de la estructura bajo el grupo $R\bar{3}$ nos lleva de regreso al grupo $Ia\bar{3}d$ constituye evidencia fuerte de que, bajo el modelo clásico de los *garnets*, su tratamiento como materiales cúbicos es mejor que la descripción trigonal del material. Sin embargo, la realidad es que no solemos encontrarnos con cristales perfectamente ordenados, de modo que es importante considerar posibles efectos asociados a ligeras desviaciones de la estructura ideal.

Una posibilidad importante que debemos considerar a raíz de su sustento experimental es que una pequeña porción de Sm intercambie su lugar con Fe_O (Dong y Lu, 1991). La proporción medida experimentalmente fue correspondiente a un par de átomos por celda unitaria primitiva, o dos dentro de la celda convencional. De acuerdo con lo sugerido en el artículo, las posiciones intercambiadas (en términos de los vectores de base de la celda primitiva) fueron $(0.5, 0, 0)$ y $(0.75, 0.125, 0.125)$.

El cambio de posiciones requiere relajar de nueva cuenta la celda unitaria, puesto que lo que tenemos constituye, efectivamente, un nuevo modelo.

5. Conclusiones y recomendaciones

A lo largo de este trabajo, se desarrollaron dos métodos químicos para la síntesis del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Mediante distintos análisis, se caracterizó la estructura de nuestro material, buscando indicios de una ruptura de la simetría. Paralelamente, se utilizaron los avances que han tenido los métodos computacionales, que hoy en día permiten modelar materiales complejos y con interacciones magnéticas, en una escala complementaria a la información que proveen los métodos experimentales y la intuición física. Una fracción de los resultados se utilizó para escribir un artículo, el cual ha sido recomendado para su aceptación en *Physical Review B*, pendientes correcciones menores. El mismo se muestra en el Anexo E.

5.1. Conclusiones

Los estudios presentados en este trabajo permitieron inferir información relevante en la determinación de la estructura del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Tanto la estructura cristalina como la electrónica se investigaron extensivamente. DFT presentó tendencias claras observadas para la estabilidad de distintos ordenamientos atómicos.

Los difractogramas, independientemente del método de síntesis, no exhiben el pico (222), para el cual existen reportes en *garnets* con otras composiciones, y que estaría asociado con el rompimiento de la simetría cúbica. El refinamiento Rietveld por sí mismo no da una respuesta concluyente a la pregunta, pues las diferencias entre ajustes son mínimas. En cuando al espectro Raman, este pudo indexarse sin mayor problema utilizando el grupo cúbico.

Por otro lado, el análisis de la estructura electrónica del SmIG arroja información importante. Específicamente, resultan útiles las relajaciones realizadas tanto para el grupo $Ia\bar{3}d$ como $R\bar{3}$. En ambos casos, el algoritmo determinó que la configuración de mínima energía se encuentra mediante la descripción del material como cúbico. DFT+U predice una diferencia de 0.17 eV/átomo entre grupos espaciales.

De esta manera, la ausencia del pico (222), y la menor energía asociada con la descripción en el grupo No. 230 indican que la simetría cúbica es la mejor elección si se considera un ordenamiento ideal del material. Es decir, entre las estructuras $Ia\bar{3}d$, $R\bar{3}$ y $R3$ planteadas originalmente, el modelo tradicional es el que mejor describe al SmIG.

Sin embargo, permanece la posibilidad de una estructura no cúbica cuando se introduce el intercambio de posiciones entre Sm y Fe_O reportado en la literatura. En el caso en que un par de estos iones intercambian posiciones, DFT predice una ruptura de la simetría, sin importar la simetría inicial. La evidencia recopilada durante este trabajo no es suficiente para afirmar contundentemente que esta descripción del $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sea inequívocamente mejor, pero sí para incitar una investigación más profunda bajo esta línea.

Dentro de los objetivos secundarios, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Se demostró que es posible sintetizar muestras monofásicas de SmIG utilizando un método sol-gel modificado con PVA, así como síntesis por combustión. En ambos casos, se encontró una temperatura ideal de 1150°C para la calcinación de los polvos. Una rampa

de calentamiento rápida, de 20°C/min también resultó ser ideal. Las muestras obtenidas mediante estos métodos son altamente cristalinas. Los tamaños de cristalita obtenidos son grandes. Las morfologías son tipo “*foam*”, altamente aglomeradas y porosas.

- La investigación de la estructura electrónica experimental del material encontró un *band-gap* en el rango de 2.26-2.27 eV. La transición se determinó como directa, y se identificaron distintos picos de absorción dentro del espectro UV-Vis. La transferencia de carga observada se da entre iones Fe^{3+} y O^{2-} .
- Los cálculos expusieron que una descripción simple tipo LSDA resulta insuficiente para reproducir la estructura electrónica del SmIG, llevando a estados excesivamente deslocalizados, particularmente para los iones de Fe^{3+} . Además, la deslocalización extrema ocasiona la ausencia del *band-gap* en este modelo. El uso de potenciales de intercambio-correlación tipo GGA (PBE y PBEsol) ocasionó la aparición de E_g , pero no logró solucionar del todo el problema de deslocalización.
- Ante esto, resultó evidente la necesidad de métodos post-DFT para reproducir la estructura electrónica del *garnet* de samario-hierro, así como que los efectos de correlación son fuertes en el material. Aplicando la corrección de Hubbard únicamente a los iones Fe^{3+} , se encontraron valores analíticos de 4.3092 eV para Fe en coordinación tetraédrica y 6.0926 eV para coordinación octaédrica.
- Utilizando los valores de U calculados, se demostró que DFT+U es una técnica apropiada para describir al $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. La descripción de la estructura bajo este paradigma reprodujo los estados localizados esperados para Fe, el carácter de la banda de valencia en términos de estados deslocalizados de O_{2p} , y la transferencia de carga O^{2-} - Fe^{3+} alrededor del punto Γ que da lugar a la conducción.
- Para la determinación de E_g se desarrolló un modelo utilizando en conjunto los resultados de DFT y las predicciones de teoría del campo cristalino. El mismo enfatiza la importancia de considerar las bandas como canales de spin separados al momento de definir el *band-gap* debido al ferrimagnetismo del material, una omisión frecuente en trabajos previos. Se determinó en este modelo el modelo para el primer estado excitado más probable, demostrando que la transición debe tener lugar entre electrones pertenecientes a las bandas de spin minoritario. Esto, en lugar de corresponder a la diferencia entre el máximo absoluto de la banda de valencia y mínimo total de la banda de conducción, una proposición que sólo es válida para materiales para o antiferromagnéticos.
- El valor de $E_g=2.27$ eV obtenido a partir de DFT+U y el modelo propuesto se aproxima excepcionalmente bien tanto al encontrado en esta investigación, como al reportado en otros trabajos para SmIG sintetizado por el método sol-gel con base en citratos. Es, sin embargo, diferente al valor de 2.02 eV encontrado para material preparado por la ruta de estado sólido.
- La cercanía entre el valor experimental de E_g medido para sol-gel y el encontrado por métodos de estructura electrónica es notable, entrando en el rango de incertidumbre de la medición. La discrepancia con reportes previos para estado sólido tiene sentido una vez se considera aquello que caracteriza a materiales preparados por esa ruta.

5.2. Recomendaciones

Para complementar el trabajo realizado en esta tesis, sería conveniente realizar caracterizaciones adicionales, centradas en la determinación del ordenamiento atómico en el $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Entre ellas se encuentran XPS, EELS, XANES/EXAFS, TEM y XRD de alta resolución. De cara a futuro, una prioridad bajo esta línea de investigación debería ser el análisis de las muestras sintetizadas utilizando radiación de sincrotrón.

Específicamente, experimentos de difracción de rayos X y microespectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (μ -XANES) revelarían si la estructura del material se está distorsionando de manera similar a resultados publicados para otros *garnets* de tierras raras. De haberlo, sería prudente analizar si se trata de deformaciones locales, o de largo alcance, deformando toda la red. Esto pudiera realizarse mediante experimentos de microdifracción.

La extensión del presente trabajo al resto de la familia de *garnets* de tierras raras sería también interesante. Particularmente el caso de $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (el REIG con mayor parámetro de red) y YIG resultan importantes por representar extremos. Específicamente, resultan importantes los experimentos de sincrotrón antes mencionados, en conjunto con análisis mediante DFT.

En el presente trabajo se planteó un modelo en DFT bajo el cual un par de RE-Fe intercambia lugares dentro de la celda primitiva. Esto resultó en el rompimiento de la simetría, pero no hubo oportunidad de explorarlo utilizando DFT+U, que provee una mejor descripción del material aquí tratado. Valdría la pena explorar esta línea y ver qué tan grande es la diferencia energética entre la estructura clásica y la propuesta, bajo la mejor descripción disponible para nuestro caso. Esto también debería extenderse al resto de los REIGs.

Al analizar el resto de los REIGs es importante prestar atención a los casos en los cuales se puedan considerar los electrones de la capa 4f. Eu (vecino de Sm en la tabla periódica), Yb y otras tierras raras tienen potenciales funcionales que incluyen esta capa. Se espera que su efecto sea menor en cuanto a hibridación debido a que los electrones 4f tienden a ser localizados y estar más cerca del *core*, pero en estos casos valdría la pena introducir de nuevo el acoplamiento *spin*-órbita y comparar los resultados.

Finalmente, otra composición de interés a analizar en un futuro es $\text{Sm}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{12}$. Se realizaron pruebas preliminares con el compuesto, tanto experimentales como en DFT. Los resultados de XRD no mostraron tendencias distintas al SmIG, lo cual contrasta con que DFT predice inmediatamente una ruptura de la simetría cúbica. Sería pertinente hacer difracción de sincrotrón, UV-Vis, DFT+U y comparar resultados. Si XRD revela una simetría cúbica, es posible que no se tenga una solución sólida, sino celdas intercaladas de una composición y la otra, donde la interacción entre ellas estabiliza al material en el sistema cúbico. Si se confirma el rompimiento de simetría, sería interesante comparar con resultados para el SmIG, así como realizar XANES para observar si hay también un intercambio de sitios en la red.

Claramente, el presente trabajo deja pendientes varias líneas de investigación que pudieran proporcionar resultados interesantes dentro del estudio de los *garnets*.

6. Referencias bibliográficas

- Abdullahi, S.S., Güner, S., Koseoglu, Y., Murtala, I., Adamu, B.I., Abdulhamid, M.I., 2016. Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. *J. Niger. Assoc. Math. Phys.* 35, 241–246.
- Adachi, M., Yamahara, H., Kawabe, S., Matsui, H., Tabata, H., 2014. Strong optical reflection of rare-earth garnets in the terahertz regime by reststrahlen bands. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 89, 3–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205124>
- Baettig, P., Oguchi, T., 2008. Why are garnets not ferroelectric? a theoretical investigation of Y₃Fe₅O₁₂. *Chem. Mater.* 20, 7545–7550. <https://doi.org/10.1021/cm801786h>
- Barrón-López, J.F., Hernández-Cruz, L.E., Sánchez De-Jesús, F., Bolarín-Miró, A., Alvarez, G., Montiel, H., 2019. Vibrational and magnetic properties of YIG ferrite powders obtained by the Pechini method. *J. Phys. Conf. Ser.* 1221. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1221/1/012017>
- Bertaut, F., Forrat, F., 1956. Structure des ferrites ferrimagnetiques des terres rares. *Comptes Rendus Hebd. Des Seances L Acad. Des Sci.* 242, 382–384.
- Bes, D.R., 2012. Quantum mechanics: a modern and concise introductory course. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.5860/choice.45-2092>
- Blöchl, P.E., 1990. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B* 41, 5414–5416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.5414>
- Block, A.D., Dulal, P., Stadler, B.J.H., Seaton, N.C.A., 2014. Growth Parameters of Fully Crystallized YIG, Bi:YIG, and Ce:YIG Films With High Faraday Rotations. *IEEE Photonics J.* 6, 1–8. <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2013.2293610>
- Blundell, S., 2001. Magnetism in Condensed Matter, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford.
- Bork, N., Eurenus, K.E.J., Rossmeisl, J., Knee, C.S., Vegge, T., 2012. The atomic structure of protons and hydrides in Sm_{1.92}Ca_{0.08}Sn₂O_{7-δ} pyrochlore from DFT calculations and FTIR spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 112, 33705. <https://doi.org/10.1063/1.4737786>
- Byrappa, K., Yoshimura, M., 2001. Hydrothermal technology-Principles and Applications, en: Handbook of Hydrothermal Technology. William Andrew Inc, pp. 1–40.
- Chenavas, J., Joubert, J.C., Marezio, M., Ferrand, B., 1978. On the crystal symmetry of the garnet structure. *J. Less-Common Met.* 62, 373–380. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90051-6)
- Cococcioni, M., De Gironcoli, S., 2005. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71, 1–16. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105>
- Coey, J.M.D., 2010. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000>
- Collet, M., De Milly, X., D'Allivy Kelly, O., Naletov, V. V., Bernard, R., Bortolotti, P., Ben Youssef, J., Demidov, V.E., Demokritov, S.O., Prieto, J.L., Muñoz, M., Cros, V., Anane, A., De Loubens, G., Klein, O., 2016. Generation of coherent spin-wave modes in yttrium iron garnet microdiscs by spin-orbit torque. *Nat. Commun.* 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms10377>
- Collet, M., Gladii, O., Evelt, M., Bessonov, V., Soumah, L., Bortolotti, P., Demokritov, S.O., Henry, Y., Cros, V., Bailleul, M., Demidov, V.E., Anane, A., 2017. Spin-wave propagation in ultra-thin YIG based waveguides. *Appl. Phys. Lett.* 110. <https://doi.org/10.1063/1.4976708>

- Craco, L., Carara, S.S., Leoni, S., 2019. Electronic structure of BiFeO₃ in the presence of strong electronic correlations. *Phys. Rev. B* 99, 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.045112>
- Csonka, G.I., Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Philipsen, P.H.T., Lebègue, S., Paier, J., Vydrov, O.A., Ángyán, J.G., 2009. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. *Phys. Rev. B* 79, 155107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155107>
- Cunningham, J.R., Anderson, E.E., 1960. Samarium substitutions in yttrium iron garnet. *J. Appl. Phys.* 45, 45–47. <https://doi.org/10.1063/1.1984598>
- Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L., O'Connor, C.J., 2004. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* 104, 3893–3946. <https://doi.org/10.1021/cr030027b>
- D'Allivy Kelly, O., Anane, A., Bernard, R., Ben Youssef, J., Hahn, C., Molpeceres, A.H., Carrétéro, C., Jacquet, E., Deranlot, C., Bortolotti, P., Lebourgeois, R., Mage, J.C., De Loubens, G., Klein, O., Cros, V., Fert, A., 2013. Inverse spin Hall effect in nanometer-thick yttrium iron garnet/Pt system. *Appl. Phys. Lett.* 103. <https://doi.org/10.1063/1.4819157>
- Danks, A.E., Hall, S.R., Schnepf, Z., 2016. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horizons* 3, 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>
- Deganello, F., Marci, G., Deganello, G., 2009. Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 439–450. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.012>
- Deganello, F., Tyagi, A.K., 2018. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 64, 23–61. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001>
- Dick, R., 2018. Advanced quantum mechanics: materials and photons (graduate texts in physics). Springer. <https://doi.org/331979826X>
- Dionne, G.F., 2009. Magnetic oxides, *Magnetic Oxides*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0054-8>
- Dong, J., Lu, K., 1991. Noncubic symmetry in garnet structures studied using x-ray-absorption fine-structure spectra. *Phys. Rev. B* 43, 8808–8821.
- Durán, A., Ostos, C., Arnache, O., Siqueiros, J.M., García-Guaderrama, M., 2017. Multiferroic properties of the Y₂BiFe₅O₁₂ garnet. *J. Appl. Phys.* 122, 134101. <https://doi.org/10.1063/1.5005908>
- Fop, S., McCombie, K.S., Wildman, E.J., Skakle, J.M.S., Irvine, J.T.S., Connor, P.A., Savaniu, C., Ritter, C., McLaughlin, A.C., s/f. disordered hexagonal perovskite. *Nat. Mater.* 2. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0629-4>
- Fuentes-Cobas, L.E., Fuentes-Montero, M.E., 2008. *Cristales y Policristales*. Editorial Reverté.
- Fuentes, L., 2004. *Introducción al Método de Rietveld*. *Cristalografía*, Sociedad Mexicana De.
- Geller, S., Gilleo, M.A., 1959. The effect of dispersion corrections on the refinement of the yttrium-iron garnet structure. *J. Phys. Chem. Solids* 9, 235–237. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90101-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90101-5)
- Geller, S., Gilleo, M.A., 1957. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, Y₃Fe₂(FeO₄)₃. *J. Phys. Chem. Solids* 3, 30–36. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90044-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90044-6)

- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Delugas, P., DiStasio, R.A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., Fugallo, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Giustino, F., Gorni, T., Jia, J., Kawamura, M., Ko, H.-Y., Kokalj, A., Küçükbenli, E., Lazzeri, M., Marsili, M., Marzari, N., Mauri, F., Nguyen, N.L., Nguyen, H.-V., Otero-de-la-Roza, A., Paulatto, L., Poncé, S., Rocca, D., Sabatini, R., Santra, B., Schlipf, M., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Timrov, I., Thonhauser, T., Umari, P., Vast, N., Wu, X., Baroni, S., 2017. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter* 29, 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., De Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P., Wentzcovitch, R.M., 2009. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* 21. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P.M., Beuken, J.M., Bottin, F., Boulanger, P., Bruneval, F., Caliste, D., Caracas, R., Côté, M., Deutsch, T., Genovese, L., Ghosez, P., Giantomassi, M., Goedecker, S., Hamann, D.R., Hermet, P., Jollet, F., Jomard, G., Leroux, S., Mancini, M., Mazevet, S., Oliveira, M.J.T., Onida, G., Pouillon, Y., Rangel, T., Rignanese, G.M., Sangalli, D., Shaltaf, R., Torrent, M., Verstraete, M.J., Zerah, G., Zwanziger, J.W., 2009. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput. Phys. Commun.* 180, 2582–2615. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.07.007>
- Gonze, X., Amadon, B., Antonius, G., Arnardi, F., Baguet, L., Beuken, J.M., Bieder, J., Bottin, F., Bouchet, J., Bousquet, E., Brouwer, N., Bruneval, F., Brunin, G., Cavignac, T., Charraud, J.B., Chen, W., Côté, M., Cottenier, S., Denier, J., Geneste, G., Ghosez, P., Giantomassi, M., Gillet, Y., Gingras, O., Hamann, D.R., Hautier, G., He, X., Helbig, N., Holzwarth, N., Jia, Y., Jollet, F., Lafargue-Dit-Hauret, W., Lejaeghere, K., Marques, M.A.L., Martin, A., Martins, C., Miranda, H.P.C., Naccarato, F., Persson, K., Petretto, G., Planes, V., Pouillon, Y., Prokhorenko, S., Ricci, F., Rignanese, G.M., Romero, A.H., Schmitt, M.M., Torrent, M., van Setten, M.J., Van Troeye, B., Verstraete, M.J., Zerah, G., Zwanziger, J.W., 2020. The ABINITproject: Impact, environment and recent developments. *Comput. Phys. Commun.* 248. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107042>
- Gonze, X., Jollet, F., Abreu Araujo, F., Adams, D., Amadon, B., Applencourt, T., Audouze, C., Beuken, J.M., Bieder, J., Bokhanchuk, A., Bousquet, E., Bruneval, F., Caliste, D., Côté, M., Dahm, F., Da Pieve, F., Delaveau, M., Di Gennaro, M., Dorado, B., Espejo, C., Geneste, G., Genovese, L., Gerossier, A., Giantomassi, M., Gillet, Y., Hamann, D.R., He, L., Jomard, G., Laflamme Janssen, J., Le Roux, S., Levitt, A., Lherbier, A., Liu, F., Lukačević, I., Martin, A., Martins, C., Oliveira, M.J.T., Poncé, S., Pouillon, Y., Rangel, T., Rignanese, G.M., Romero, A.H., Rousseau, B., Rubel, O., Shukri, A.A., Stankovski, M., Torrent, M., Van Setten, M.J., Van Troeye, B., Verstraete, M.J., Waroquiers, D., Wiktor, J., Xu, B., Zhou, A., Zwanziger, J.W., 2016. Recent developments in the ABINIT software package. *Comput. Phys. Commun.* 205, 106–131. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.04.003>
- Guo, X., Tavakoli, A.H., Sutton, S., Kukkadapu, R.K., Qi, L., Lanzirotti, A., Newville, M., Asta, M., Navrotsky, A., 2014. Cerium substitution in yttrium iron garnet: Valence state, structure, and energetics. *Chem. Mater.* 26, 1133–1143. <https://doi.org/10.1021/cm403444f>
- Hafner, J., 2008. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *J. Comput. Chem.* 29, 2044–2078. <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>

- Hamann, D.R., Schlüter, M., Chiang, C., 1979. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494–1497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- Han, W., Maekawa, S., Xie, X.C., 2020. Spin current as a probe of quantum materials. *Nat. Mater.* 19, 139–152. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0456-7>
- Hassani, S., 2013. *Mathematical Physics: A modern introduction to its foundations*, 3a ed. Springer International Publishing AG. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-01195-0>
- Herath, U., Tavadze, P., He, X., Bousquet, E., Singh, S., Muñoz, F., Romero, A.H., 2020. PyProcar: A Python library for electronic structure pre/post-processing. *Comput. Phys. Commun.* 251. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107080>
- Hill, N.A., 2000. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B* 104, 6694–6709. <https://doi.org/10.1021/jp000114x>
- Himmetoglu, B., Floris, A., De Gironcoli, S., Cococcioni, M., 2014. Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *Int. J. Quantum Chem.* 114, 14–49. <https://doi.org/10.1002/qua.24521>
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136, B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Huang, S., Shi, L.R., Sun, H.G., Li, C.L., Chen, L., Yuan, S.L., 2016. High temperature dielectric response in $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Alloys Compd.* 674, 341–346. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.001>
- Hummel, R.E., 2013. *Electronic Properties of Materials: An Introduction for Engineers*. Springer Berlin Heidelberg.
- Hurrell, J.P., Porto, S.P.S., Chang, I.F., Mitra, S.S., Bauman, R.P., 1968. Optical phonons of yttrium aluminum garnet. *Phys. Rev.* 173, 851–856. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.173.851>
- Ibach, H., Lüth, H., 2009. *Solid State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, 4th ed. Springer.
- Jones, R.O., Randeria, M., Sensarma, R., Trivedi, N., Frésard, R., Kroha, J., Wölfle, P., Avella, A., Mancini, F., Ovchinnikov, S.G., Gravrichkov, V.A., Korshunov, M.M., Shneyder, E.I., Plakida, N.M., Sénéchal, D., Fotso, H., Yang, S., Chen, K., Pathak, S., Moreno, J., Jarrell, M., Mikelsons, K., Khatami, E., Galanakis, D., Potthoff, M., Honerkamp, C., Tremblay, A.-M.S., 2011. *Strongly Correlated Systems: Theoretical Methods*. Springer Berlin Heidelberg.
- Kittel, C., 2004. *Introduction to Solid State Physics*, 8a ed. Wiley.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Kok, P., 2018. *A First Introduction to Quantum Physics*. Springer International Publishing AG, Sheffield, UK. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92207-2>
- Kresse, G., Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* 54, 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- Kresse, G., Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59, 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- Kubelka, P., Munk, F., 1931. An article on optics of paint layers. *Z. Tech. Phys* 12, 259–274.

- Lahoubi, M., Wang, W., Pu, S., 2015. Determination of the easy axis of magnetization in terbium-yttrium iron garnet Tb₁Y₂Fe₅O₁₂ at low temperatures. *Phys. B Condens. Matter* 476, 129–131. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.03.008>
- Larkin, P., 2011. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, Saint Louis, UNITED STATES.
- Lejaeghere, K., Bihlmayer, G., Björkman, T., Blaha, P., Blügel, S., Blum, V., Caliste, D., Castelli, I.E., Clark, S.J., Dal Corso, A., De Gironcoli, S., Deutsch, T., Dewhurst, J.K., Di Marco, I., Draxl, C., Dułak, M., Eriksson, O., Flores-Livas, J.A., Garrity, K.F., Genovese, L., Giannozzi, P., Giantomassi, M., Goedecker, S., Gonze, X., Grånäs, O., Gross, E.K.U., Gulans, A., Gygi, F., Hamann, D.R., Hasnip, P.J., Holzwarth, N.A.W., Iuşan, D., Jochym, D.B., Jollet, F., Jones, D., Kresse, G., Koepnick, K., Küçükbenli, E., Kvashnin, Y.O., Loch, I.L.M., Lubeck, S., Marsman, M., Marzari, N., Nitzsche, U., Nordström, L., Ozaki, T., Paulatto, L., Pickard, C.J., Poelmans, W., Probert, M.I.J., Refson, K., Richter, M., Rignanese, G.M., Saha, S., Scheffler, M., Schlipf, M., Schwarz, K., Sharma, S., Tavazza, F., Thunström, P., Tkatchenko, A., Torrent, M., Vanderbilt, D., Van Setten, M.J., Van Speybroeck, V., Wills, J.M., Yates, J.R., Zhang, G.X., Cottenier, S., 2016. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science* (80-.). 351. <https://doi.org/10.1126/science.aad3000>
- Levine, I.N., 2014. *Quantum Chemistry*, Pearson advanced chemistry series. Pearson.
- Liu, H., Yuan, L., Qi, H., Du, Y., Wang, S., Hou, C., 2017. Size-dependent optical and thermochromic properties of Sm₃Fe₅O₁₂. *RSC Adv.* 7, 37765–37770. <https://doi.org/10.1039/c7ra05803a>
- Liu, H., Yuan, L., Wang, S., Fang, H., Zhang, Y., Hou, C., Feng, S., 2016. Structure, optical spectroscopy properties and thermochromism of Sm₃Fe₅O₁₂ garnets. *J. Mater. Chem. C* 4, 10529–10537. <https://doi.org/10.1039/c6tc02830f>
- Liu, J., Jin, Q., Wang, S., Yu, P., Zhang, C., Luckhardt, C., Su, Z., Barua, R., Harris, V.G., 2018. An insight into formation mechanism of rapid chemical Co-precipitation for synthesizing yttrium iron garnet nano powders. *Mater. Chem. Phys.* 208, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.030>
- Liu, L., Fan, H., Fang, P., Chen, X., 2008. Sol-gel derived CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics: Synthesis, characterization and electrical properties. *Mater. Res. Bull.* 43, 1800–1807. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.012>
- Liu, T., Chang, H., Vlaminck, V., Sun, Y., Kabatek, M., Hoffmann, A., Deng, L., Wu, M., 2014. Ferromagnetic resonance of sputtered yttrium iron garnet nanometer films. *J. Appl. Phys.* 115, 2–5. <https://doi.org/10.1063/1.4852135>
- Liu, T., Xu, Y., Zhao, J., 2010. Low-temperature synthesis of BiFeO₃ via PVA Sol-Gel route. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 3637–3641. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03945.x>
- López, R., Gómez, R., 2012. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61, 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- Ludyk, G., 2017. Quantum mechanics in matrix form, *Quantum Mechanics in Matrix Form*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26366-3>
- Majid, A., Akram, W., Dar, A., 2014. DFT study of electronic and structural properties of Sm:GaN. *Comput. Mater. Sci.* 88, 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.02.039>
- Manning, P.G., 1972. Optical absorption spectra of Fe (super 3+) in octahedral and tetrahedral sites in natural garnets. *Can. Mineral.* 11, 826–839.

- Martin, R.M., 2004. *Electronic Structure: Basic theory and practical methods*, 1st ed. Cambridge University Press, Cambridge.
- McMullan, D., 1995. Scanning electron microscopy 1928–1965. *Scanning* 17, 175–185. <https://doi.org/10.1002/sca.4950170309>
- Missyul, A., Bolshakov, I., Shpanchenko, R., 2017. XRD study of phase transformations in lithiated graphite anodes by Rietveld method. *Powder Diffr.* 32, S56–S62. <https://doi.org/10.1017/S0885715617000458>
- Mokarian Zanjani, S., Onbaşlı, M.C., 2020. Predicting new iron garnet thin films with perpendicular magnetic anisotropy. *J. Magn. Magn. Mater.* 499, 166108. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166108>
- Momma, K., Izumi, F., 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 44, 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Mulwa, W.M., Ouma, C.N.M., Onani, M.O., Dejene, F.B., 2016. Energetic, electronic and optical properties of lanthanide doped TiO₂: An ab initio LDA+U study. *J. Solid State Chem.* 237, 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.003>
- Muñoz-García, A.B., Anglada, E., Seijo, L., s/f. First-Principles Study of the Structure and the Electronic Structure of Yttrium Aluminum Garnet Y₃Al₅O₁₂. *Int. J. Quantum Chem.* 109, 1991–1998. <https://doi.org/10.1002/qua>
- Murnaghan, F.D., 1944. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30, 244–247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
- Myrick, M.L., Simcock, M.N., Baranowski, M., Brooke, H., Morgan, S.L., McCutcheon, J.N., 2011. The kubelka-munk diffuse reflectance formula revisited. *Appl. Spectrosc. Rev.* 46, 140–165. <https://doi.org/10.1080/05704928.2010.537004>
- Nakamoto, R., Xu, B., Xu, C., Xu, H., Bellaiche, L., 2017. Properties of rare-earth iron garnets from first principles. *Phys. Rev. B* 95, 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024434>
- Nascimento, G.M. Do, 2018. Introductory Chapter: The Multiple Applications of Raman Spectroscopy, en: do Nascimento, Gustavo Morari (Ed.), *Raman Spectroscopy*. IntechOpen, Rijeka. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75795>
- Nguyen-Schäfer, H., Schmidt, J.-P., 2014. *Tensor Analysis and Elementary Differential Geometry for Physicists and Engineers*, Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-43444-4>
- Nguyet, D.T.T., Duong, N.P., Satoh, T., Anh, L.N., Hien, T.D., 2012. Temperature-dependent magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles prepared by citrate sol-gel. *J. Alloys Compd.* 541, 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.122>
- Nowak, M., Kauch, B., Szperlich, P., 2009. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 80, 4–7. <https://doi.org/10.1063/1.3103603>
- Opuchovic, O., Kareiva, A., Mazeika, K., Baltrunas, D., 2017. Magnetic nanosized rare earth iron garnets R₃Fe₅O₁₂: Sol-gel fabrication, characterization and reinspection. *J. Magn. Magn. Mater.* 422, 425–433. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.041>
- Pack, J.D., Monkhorst, H.J., 1977. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 16, 1748–1749. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>
- Pauthenet, R., 1959. Magnetic Properties of the Rare Earth Garnets. *J. Appl. Phys.* 30, S290–

S292. <https://doi.org/10.1063/1.2185937>

- PENFIELD, S.L., 1883. Optical Researches on Garnet. *Science* (80-). ns-1, 600–600. <https://doi.org/10.1126/science.ns-1.21.600>
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Phillips, T.G., White, R.L., 1966. Magnetostriction constants of the rare-earth garnets from the pressure dependence of electron-paramagnetic-resonance spectra. *Phys. Rev. Lett.* 16, 650–651. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.16.650>
- Popma, T.J.A., van Diepen, A.M., Robertson, J.M., 1974. Lead substitution in yttrium iron garnet. *Mater. Res. Bull.* 9, 699–704. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90141-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90141-X)
- Princep, A.J., Ewings, R.A., Ward, S., Tóth, S., Dubs, C., Prabhakaran, D., Boothroyd, A.T., 2017. The full magnon spectrum of yttrium iron garnet. *npj Quantum Mater.* 2, 1–5. <https://doi.org/10.1038/s41535-017-0067-y>
- Pulay, P., 1980. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. *Chem. Phys. Lett.* 73, 393–398. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80396-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80396-4)
- Reddy, A.J., Kokila, M.K., Nagabhushana, H., Chakradhar, R.P.S., Shivakumara, C., Rao, J.L., Nagabhushana, B.M., 2011. Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis. *J. Alloys Compd.* 509, 5349–5355. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.043>
- Rietveld, H.M., 1967. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* 22, 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- Robertz, B., Boschini, F., Cloots, R., Rulmont, A., 2001. Importance of soft solution processing for advanced BaZrO₃ materials. *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 1185–1187. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00122-2](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00122-2)
- Rodic, D., Mitric, M., R, D., 2002. Is Sm₃Fe₅O₁₂ really cubic at room temperature? *J. Res. Phys.* 29, 61–66.
- Rodic, D., Mitric, M., Tellgren, R., Rundlof, H.R., Kremenovic, A., 1999. True magnetic structure of the ferrimagnetic garnet Y₃Fe₅O₁₂ and magnetic moments of iron ions. *J. Magn. Mater.* 191, 137–145. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(98\)00317-5](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(98)00317-5)
- Rodríguez-Carvajal, J., 1993. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Phys. Condens. Matter* 192, 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
- Rosenberg, E.R., Beran, L., Avci, C.O., Zeledon, C., Song, B., Gonzalez-Fuentes, C., Mendil, J., Gambardella, P., Veis, M., Garcia, C., Beach, G.S.D., Ross, C.A., 2018. Magnetism and spin transport in rare-earth-rich epitaxial terbium and europium iron garnet films. *Phys. Rev. Mater.* 2, 94405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.094405>
- Rosencwaig, A., Tabor, W.J., Hagedorn, F.B., Van Uitert, L.G., 1971. Noncubic magnetic anisotropies in flux-grown rare-earth iron garnets. *Phys. Rev. Lett.* 26, 775–779. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.26.775>
- Rosencwaig, A., Tabor, W.J., Pierce, R.D., 1971. Pair-Preference and Site-Preference Models for Rare-Earth Iron Garnets Exhibiting Noncubic Magnetic Anisotropies. *Phys. Rev. Lett.* 26, 779–783. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.seizure.2015.09.006>
- Sankaranarayanan, V.K., Gajbhiye, N.S., 1991. Spectrochemical investigations of ultrafine

- amorphous and crystalline rare earth iron garnets. *J. Solid State Chem.* 93, 134–145. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90282-M](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90282-M)
- Schrödinger, E., 1926. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.* 28, 1049–1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
- Serier-Brault, H., Thibault, L., Legrain, M., Deniard, P., Rocquefelte, X., Leone, P., Perillon, J.L., Le Bris, S., Waku, J., Jobic, S., 2014. Thermochromism in yttrium iron garnet compounds. *Inorg. Chem.* 53, 12378–12383. <https://doi.org/10.1021/ic501708b>
- Sharma, P., 2005. How to create a spin current. *Science* (80-.). 307, 531–533. <https://doi.org/10.1126/science.1099388>
- Song, K.M., Park, Y.A., Lee, K.D., Yun, B.K., Jung, M.H., Cho, J., Jung, J.H., Hur, N., 2011. Magnetodielectric effect via a noncollinear-to-collinear spin reorientation in rare-earth iron garnets. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83, 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.012404>
- Srivastava, C.M., Uma Maheshwar Rao, B., Hanumantha Rao, N.S., 1985. Magnetic relaxation in rare earth garnets. *Bull. Mater. Sci.* 7, 237–251. <https://doi.org/10.1007/BF02747577>
- Sun, Y.K., Oh, I.H., 1996. Preparation of ultrafine YBa₂Cu₃O_{7-x}superconductor powders by the poly(vinyl alcohol)-assisted sol-gel method. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 4296–4300. <https://doi.org/10.1021/ie950527y>
- Tao, S., Chao, H., Hailong, D., Wenlong, Y., Hongchen, L., Xinlao, W., 2015. First principles study of structure, electronic and optical properties of Y₃Fe₅O₁₂ in cubic and trigonal phases. *Mater. Sci.* 33, 169–174. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0015>
- The Hubbard model at half a century, 2013. . *Nat. Phys.* 9, 523. <https://doi.org/10.1038/nphys2759>
- Tsuneda, T., 2014. Density Functional Theory in Quantum Chemistry. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-54825-6>
- Vandenabeele, P., Ando, D.J., 2013. Practical Raman Spectroscopy : An Introduction. John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken, UNITED KINGDOM.
- Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* 41, 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
- Varma, A., Mukasyan, A.S., Rogachev, A.S., Manukyan, K. V., 2016. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chem. Rev.* 116, 14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
- Wemple, S.H., Blank, S.L., Seman, J.A., Biolsi, W.A., 1974. Optical properties of epitaxial iron garnet thin films. *Phys. Rev. B* 9, 2134–2144. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.2134>
- Wen, W., Wu, J.M., 2014. Nanomaterials via solution combustion synthesis: A step nearer to controllability. *RSC Adv.* 4, 58090–58100. <https://doi.org/10.1039/c4ra10145f>
- Wickersheim, K.A., Lefever, R.A., 1962. Absorption spectra of ferric iron-containing oxides. *J. Chem. Phys.* 36, 844–850. <https://doi.org/10.1063/1.1732620>
- Widatallah, H.M., Al-Barwani, M.S., Moore, E.A., Elzain, M.E., 2018. Atomistic and ab initio DFT modelling of the defect structures in Al³⁺/Cr³⁺-doped and co-doped Y₃Fe₅O₁₂. *J. Phys. Chem. Solids* 119, 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.03.036>
- Wood, D.L., Remeika, J.P., 1967. Effect of impurities on the optical properties of yttrium iron garnet. *J. Appl. Phys.* 38, 1038–1045. <https://doi.org/10.1063/1.1709476>

- Wu, D., Tang, P.X., Li, S.S., Luo, H.Z., Li, H., 2015. X-ray powder diffraction data for gemcitabine, C₉H₁₁F₂N₃O₄. Powder Diffr. 30, 76–78. <https://doi.org/10.1017/S0885715614001055>
- Xie, L.S., Jin, G.X., He, L., Bauer, G.E.W., Barker, J., Xia, K., 2017. First-principles study of exchange interactions of yttrium iron garnet. Phys. Rev. B 95, 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.014423>
- Xu, Y., Ching, W.Y., 1999. Electronic structure of yttrium aluminum garnet (formula presented). Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 59, 10530–10535. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.10530>
- Young, R.A., 1995. The Rietveld Method, IUCr monographs on crystallography. Oxford University Press.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z.L., Joy, D., 2007. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), en: Zhou, W., Wang, Z.L. (Eds.), Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications. Springer New York, New York, NY, pp. 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1

Anexo A

Esta sección presenta un ejemplo de archivo PCR, utilizado para el refinamiento Rietveld de los patrones de difracción. El mismo corresponde al último ciclo de refinamiento en el grupo $Ia\bar{3}d$.

COMM Sm3Fe5O12

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.790

! Files => DAT-file: SM1150.dat, PCR-file: SM1150

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 1 0 0 0 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1

!

!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 4 0 0 -3 10 0 0 0 0 0 0

!

! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR ->
Patt# 1

1.540560 1.544398 0.50000 50.000 10.0000 0.7998 0.0000 40.00 0.0000 0.0000

!

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

10 0.25 0.95 0.95 0.95 0.95 10.1009 0.013133 79.9934 0.000 0.000

!

!

20 !Number of refined parameters

!

! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1

-0.15090 71.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0

! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)

2781.242 -152.309 439.080 -827.077 676.170 0.000

21.00 31.00 41.00 51.00 61.00 0.00

```

!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 4.18
!-----

Sm3Fe5O12

!

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt lrf lsy Str Furth    ATZ   Nvk Npr More
  4  0  0 6.0 4.0 0.0  0  0  0  0  0  68008752.000  0  5  0

!

!

! A -3 D          <--Space group symbol

!Atom Typ   X     Y     Z   Biso   Occ   In Fin N_t Spc /Codes
O1  O   -0.03066 0.05348 0.14961 0.00000 96.00000  0  0  0  0
      151.00 161.00 171.00  0.00  0.00
FO  FE   0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 16.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
FT  FE   0.37500 0.00000 0.25000 0.00000 24.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Sm  SM   0.12500 0.00000 0.25000 0.00000 24.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1

! Scale   Shape1   Bov   Str1   Str2   Str3   Strain-Model
0.94324E-09 0.66855 0.15530 0.00000 0.00000 0.00000  0
      11.00000 141.000 181.000  0.000  0.000  0.000

!   U     V     W     X     Y     GauSiz LorSiz Size-Model
0.034981 -0.031600 0.015143 -0.000936 0.000000 0.000000 0.000000  0
      121.000  81.000 131.000 201.000  0.000  0.000  0.000

!   a     b     c     alpha   beta   gamma   #Cell Info

```

```

12.523133 12.523133 12.523133 90.000000 90.000000 90.000000
101.00000 101.00000 101.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
1.00000 0.00000 0.00520 0.05961 0.29188 0.00000
0.00 0.00 91.00 111.00 191.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
10.101 79.993 1

```

Anexo B

La intención del presente anexo es ayudar al lector a entender el motivo y orden de cada una de las decisiones tomadas durante el desarrollo de la presente tesis. Particularmente, la discusión girará alrededor de la parte teórica del trabajo.

ABINIT:

Inicialmente, los cálculos utilizaron ABINIT, utilizando ondas planas aumentadas por proyectores y sin considerar el acoplamiento *spin*-órbita. Las simulaciones correspondieron a la determinación del tamaño de la base de ondas planas. Sin embargo, el programa no está disponible en la supercomputadora del CADS-UDG. En consecuencia, se comenzó a utilizar Quantum-ESPRESSO.

Quantum-ESPRESSO:

Una vez tomada la decisión de trabajar con ESPRESSO, se comenzaron a utilizar los recursos del CADS para el resto de las simulaciones. Los cálculos siguieron la secuencia descrita a continuación. En todos los casos, se utilizó la aproximación de la densidad local con polarización de *spin* (LSDA). Los subtemas indican parámetros o etapas importantes para cada etapa del proceso.

1. Estudios de convergencia
 - a. Ecutwfc
 - b. Malla de puntos-k
 - c. Ecutrho
2. Relajación estructural
 - a. Posiciones atómicas
 - b. Restricción sobre el movimiento de los átomos
 - c. Tamaño y forma de la celda unitaria
 - d. Acoplamiento *spin*-órbita
3. Estructura de bandas y densidad de estados
 - a. Smearing (magnitud y tipo)
 - b. Malla de puntos-k para DOS
 - c. Camino en espacio recíproco
4. DFT+U
 - a. Determinación analítica de U
 - b. Relajación estructural
 - c. Estructura de bandas y densidad de estados

Con ESPRESSO, las dificultades se centraron en la relajación estructural, la cual tuvo que realizarse de manera iterativa, y la determinación de U. En cuanto a este último parámetro, la

manera más precisa de calcularlo es utilizar una súpercelda de al menos 2x2x2. Sin embargo, esto corresponde a 640 átomos en el caso del SmIG. Dado que los pseudopotenciales de ESPRESSO requieren un corte relativamente alto para la base de ondas planas, así como la lentitud relativa del algoritmo utilizado, se prefirió utilizar la celda primitiva como una primera aproximación.

El alto costo computacional asociado con el uso de Quantum-ESPRESSO, en conjunto con la colaboración con CIMAV, informó la decisión de cambiar una vez más, esta vez con el propósito de utilizar VASP. La intención era aprovechar la mayor optimización del código, así como los pseudopotenciales disponibles.

VASP:

La metodología seguida en VASP fue, en principio, similar a la utilizada para ESPRESSO. Sin embargo, la mayor eficiencia del código permitió explorar cálculos adicionales. No todos fueron reportados en el cuerpo de la tesis, a raíz de no proveer información relevante para la pregunta central del presente trabajo.

1. Convergencia de la malla de puntos-k
2. Relajación estructural
 - a. Posiciones
 - b. Restricción sobre el movimiento de los átomos
 - c. Tamaño y forma de la celda
 - d. Elección del algoritmo de relajación (RMM-DIIS, dinámica amortiguada...)
3. Estructura de bandas y densidad de estados
 - a. *Smearing* (magnitud y tipo)
 - b. Malla de puntos-k para DOS
 - c. Camino en espacio recíproco
4. DFT+U
 - a. Determinación analítica de U
 - b. Relajación estructural
 - c. Estructura de bandas y densidad de estados
5. Geometrías alternativas
 - a. Grupos romboédricos ($R3$ y $R\bar{3}$)
 - i. Optimización estructural
 - ii. DFT+U
 - b. Vacancias
 - i. Selección de sitio
 - ii. Optimización estructural
 - iii. Estructura de bandas
 - iv. Concentración
 - c. Intercambio de posiciones Sm-Fe
 - i. Selección de sitios para intercambiar

- ii. Optimización estructural
- 6. Fonones
 - a. Respuesta lineal
 - b. *Density Functional Perturbation Theory (DFPT)*
- 7. Propuesta de modelo final
 - a. Resultados teóricos
 - b. Mediciones experimentales

También se consideró la posibilidad de utilizar la aproximación GW. Sin embargo, se consideró innecesario debido a que DFT+U logra describir sorprendentemente bien las características de la estructura electrónica del material. La propuesta del modelo final utilizado en el artículo publicado tomó en cuenta todos los resultados obtenidos.

Anexo C

Se presenta aquí un archivo de entrada comentado para VASP, correspondiente a la relajación del SmlG bajo la descripción en el grupo espacial No. 230. Se comentan los parámetros más relevantes para la corrida. El caso presentado es la relajación con celda variable. Todos los archivos de entrada requeridos por el programa se generan en el mismo *Shell script*.

```
#!/bin/bash
```

```
#####
```

```
#### Script de Ejecución en Slurm ####
```

```
####          #####
```

```
####   CADS - UdeG   ####
```

```
#####
```

```
#SBATCH -o FiM.out.%j
```

```
#SBATCH -e FiM.err.%j
```

```
#SBATCH -J FiM.%j
```

```
#SBATCH -N 9
```

```
#SBATCH --ntasks-per-node=36
```

```
#SBATCH --mail-user=mulises.gonzalez@alumnos.udg.mx
```

```
#SBATCH --mail-type=ALL
```

```
#SBATCH --exclude=cnf[141-144]
```

```
### Aqui inicia la ejecución del codigo #####
```

```
module load intel/mkl/64 #Cargar los módulos necesarios para la ejecución de VASP
```

```
module load intel/mpi/64
```

```
module load vasp
```

cat > POSCAR << EOF #Este archivo define la celda unitaria.

SmIG FiM # Se proveen el parámetro de red, vectores de base y posiciones

12.5231328916000 # de los átomos, ordenadamente

0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000

-0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000

-0.5000000000000000 -0.5000000000000000 0.5000000000000000

Fe Fe O Sm

12 8 48 12

Selective dynamics #Elegir qué átomos se mueven

Direct

0.1249999859999988 0.1250000080000007 0.2499999890000026 F F F

0.3749999779999982 0.3750000140000012 0.7499999579999965 F F F

0.2500000189999980 0.6250000069999970 0.1249999900000035 F F F

0.7500000420000035 0.8750000200000017 0.3749999979999998 F F F

0.8749999799999983 0.2499999979999998 0.6249999579999965 F F F

0.6250000409999998 0.7500000309999990 0.8749999950000031 F F F

0.7499999679999974 0.3750000060000005 0.8749999570000000 F F F

0.2499999819999985 0.1250000129999975 0.6249999779999982 F F F

0.8750000570000012 0.8749999959999997 0.7499999959999997 F F F

0.6249999710000012 0.6249999990000035 0.2499999610000003 F F F

0.3750000320000026 0.2500000109999974 0.1249999900000035 F F F

0.1249999970000033 0.7500000240000020 0.3749999979999998 F F F

0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F

0.5000000229999984 0.5000000000000000 0.0000000000000000 F F F

0.4999999859999988 0.0000000060000005 0.4999999779999982 F F F

0.9999999779999982 0.5000000069999970 0.4999999779999982 F F F

0.0000000069999970	0.5000000000000000	0.0000000000000000	F	F	F
0.9999999899999992	0.0000000060000005	0.4999999970000033	F	F	F
0.4999999739999978	0.5000000069999970	0.4999999590000002	F	F	F
0.5000000149999977	0.0000000000000000	0.0000000000000000	F	F	F
0.1203373170944081	0.0838134028239415	0.0946001870201980	T	T	T
0.1784136428441402	0.4161865971760583	0.7041507509183482	T	T	T
0.3796626789055917	0.5257371200742091	0.7958492600816491	T	T	T
0.3215864011558563	0.9742628809257945	0.4053997569797978	T	T	T
0.2041507689183501	0.8215863811558547	0.0838134188239428	T	T	T
0.5946002540202002	0.8796627189055949	0.4161866171760599	T	T	T
0.9053998269798029	0.6784135818441458	0.5257371300742029	T	T	T
0.2958492710816532	0.6203373170944081	0.9742628709257937	T	T	T
0.0257370990742040	0.0946002230202010	0.8215863741558577	T	T	T
0.4742628769257941	0.7041507389183472	0.8796626689055907	T	T	T
0.5838134118239448	0.7958492480816481	0.6784136178441417	T	T	T
0.9161866021760564	0.4053998189798029	0.6203372940944026	T	T	T
0.9053998529797980	0.4161866421760585	0.8796626979055967	T	T	T
0.2958492750816535	0.0838134208239429	0.8215863931558557	T	T	T
0.2041506809183499	0.9742629429257925	0.6203373320944058	T	T	T
0.5946002200201974	0.5257371280742027	0.6784136178441417	T	T	T
0.9161865671760571	0.6784136218441420	0.7958492410816511	T	T	T
0.5838134388239434	0.6203373250944088	0.4053997959797975	T	T	T
0.4742628879257915	0.8215863991558562	0.0946001640201997	T	T	T
0.0257371500742046	0.8796626819055954	0.7041507319183502	T	T	T
0.1784136198441419	0.4053997969798011	0.9742628989257960	T	T	T
0.1203373020944033	0.7958492960816521	0.5257371300742029	T	T	T
0.3215864081558604	0.7041507209183457	0.4161865971760582	T	T	T

0.3796626779055952	0.0946002030201994	0.0838133808239396	T	T	T
0.8796627289055957	0.9161866031760600	0.9053998309798033	T	T	T
0.8215863891558554	0.5838134088239409	0.2958492440816474	T	T	T
0.6203373650944050	0.4742628929257954	0.2041507159183493	T	T	T
0.6784136138441413	0.0257371420742040	0.5946002370202024	T	T	T
0.7958492750816539	0.1784136038441405	0.9161865851760586	T	T	T
0.4053997999797978	0.1203373320944058	0.5838133868239391	T	T	T
0.0946001790201974	0.3215864411558596	0.4742628739257903	T	T	T
0.7041507629183492	0.3796626769055916	0.0257371330742068	T	T	T
0.9742628919257919	0.9053997479797999	0.1784136208441455	T	T	T
0.5257371470742078	0.2958492650816527	0.1203373350944025	T	T	T
0.4161866131760596	0.2041507079183486	0.3215864341558555	T	T	T
0.0838134218239466	0.5946002220201976	0.3796626719055947	T	T	T
0.0946002100201964	0.5838133898239429	0.1203373160944045	T	T	T
0.7041507489183481	0.9161865731760576	0.1784136208441455	T	T	T
0.7958492680816498	0.0257371460742043	0.3796626619055939	T	T	T
0.4053998239797998	0.4742628859257913	0.3215864341558555	T	T	T
0.0838134188239428	0.3215864391558594	0.2041507059183484	T	T	T
0.4161865861760539	0.3796626879055960	0.5946001990201992	T	T	T
0.5257370790742093	0.1784135948441433	0.9053997549797970	T	T	T
0.9742628739257904	0.1203373500944073	0.2958492440816474	T	T	T
0.8215864141558539	0.5946001690201967	0.0257371330742068	T	T	T
0.8796627129055944	0.2041507259183501	0.4742628639257966	T	T	T
0.6784135968441435	0.2958493110816494	0.5838133968239400	T	T	T
0.6203373750944058	0.9053998389797968	0.9161866331760554	T	T	T
0.2499999400000021	0.8750000260000022	0.8749999570000000	F	F	F
0.7500000619999980	0.6250000129999975	0.6249999970000033	F	F	F

0.3749999759999980	0.8749999890000026	0.2499999610000003	F	F	F
0.1249999449999990	0.6250000430000000	0.7499999579999965	F	F	F
0.3749999619999969	0.7500000080000007	0.6249999579999965	F	F	F
0.1249999610000003	0.2500000300000025	0.8749999759999980	F	F	F
0.7500000459999967	0.1249999870000025	0.1249999990000035	F	F	F
0.2499999819999985	0.3750000000000000	0.3749999790000018	F	F	F
0.6249999719999977	0.1250000240000020	0.7499999579999965	F	F	F
0.8749999839999987	0.3749999890000026	0.2499999610000003	F	F	F
0.6250000149999977	0.2500000140000012	0.3749999979999998	F	F	F
0.8750000539999974	0.7500000120000010	0.1249999990000035	F	F	F

EOF

cat > KPOINTS << EOF # Aquí se define el grid utilizado para la integración

#en el espacio-k

0

Monkhorst

4 4 4

1 1 1

EOF

cat > INCAR << EOF #Input principal

ICHARG = 2 #Generar la densidad de carga inicial con funciones atómicas

ISMEAR = 0 #Smearing gaussiano

EDIFF = 0.0000001 #Criterio de convergencia

PREC = Accurate #Corrida de producción

SIGMA = 0.1 #Smearing de 0.1 eV

```

ALGO = FAST #Combinación de algoritmo Davidson con RMM-DIIS
ISPIN = 2 #Dos direcciones de spin
NELM = 300 #Máximo 300 ciclos SCF
LWAVE = .TRUE.
MAGMOM = 12*10 8*-10 48*0.6 12*3 #Momentos magnéticos de cada átomo
NPAR = 18 #Sugerido por VASP p/número de procesadores utilizado
SYSTEM = Prueba SmIG #Irrelevante
IALGO = 48 #Algoritmo RMM-DIIS
ENCUT = 520 #Ecut optimizado de acuerdo con los parámetros de VASP
! Relax
NELMIN = 8 #Mínimo 8 iteraciones SCF en cada paso de la relajación
NFREE = 15 #Considerar las últimas 15 celdas generadas en la relajación
IBRION = 1 #Relajación RMM-DIIS. Puede ser inestable
#Time-step para la dinámica del sistema
POTIM = 0.5
#Ahora vamos a variar la celda
ISIF = 3 #Varía celda y posiciones
NSW = 100 #Máximo 100 ciclos de relajación
EDIFFG = -0.00001 #EI - indica que es un criterio de convergencia en fuerzas
EOF

```

```

cat ~/PBE/Fe_pv_new/POTCAR ~/PBE/Fe_pv_new/POTCAR ~/PBE/O/POTCAR
~/PBE/Sm_3/POTCAR > POTCAR

```

```

export MPICH_NO_BUFFER_ALIAS_CHECK=1

```

```

mpirun -np 324 vasp > relax_pos.out

```

Anexo D

El presente anexo tiene como objetivo introducir al lector al formato de un archivo de entrada para Quantum-ESPRESSO.

```
#!/bin/bash
#SBATCH -o gaussian.out.%j
#SBATCH -e gaussian.err.%j
#SBATCH -J gaussian.%j
#SBATCH --exclude=cnf[141-144]

#SBATCH -N 20
#SBATCH --ntasks-per-node=36
#SBATCH --mail-user=mulises.gonzalez@alumnos.udg.mx
#SBATCH --mail-type=ALL
module load quantum
if test ! -d ./out;then
    mkdir ./out
fi
#Primeramente se realiza un ciclo SCF para obtener la densidad electrónica del estado base
cat > SmlG.scf.in << EOF
&CONTROL
    calculation = 'scf'
    restart_mode='from_scratch'
    outdir = './out/' #Directorio para los archivos de salida
    prefix = 'SmlG'
    pseudo_dir = './pseudo/'
    tprnfor = .true. #Imprimir fuerzas y presiones
    tstress = .true.
    verbosity = 'high'
/
&SYSTEM
    A= 12.338758 #Parámetro de red relajado
```

```

degauss = 1.0d-02 #temperatura de smearing, en Ry
ecutwfc = 90 #Tamaño de la base de ondas planas
ecutrho = 1500, #Expansión de la densidad de carga
space_group = 230 #Se dará sólo la unidad asimétrica, utilizando la simetría del sistema
nspin = 2 #LSDA con acoplamiento antiferromagnético colinear
nat = 4 #4 átomos conforman la unidad asimétrica
ntyp = 4 #Se distinguen 4 "átomos" (para el sistema no son lo mismo los dos tipos de Fe)
occupations = 'smearing'
smearing = 'gaussian' #Smearing gaussiano
starting_magnetization(1) = 3.1250000000d-01 #Direcciones de magnetización en unidades
de uB
starting_magnetization(2) = -3.1250000000d-01 #Notar acoplamiento antiferromagnético entre
starting_magnetization(3) = 1.0000000000d-01 #sitios
starting_magnetization(4) = -4.3750000000d-01
lda_plus_u = .true. #activar DFT+U
Hubbard_U(1) = 4.9027 #U en cada sitio (eV)
Hubbard_U(2) = 2.3663
Hubbard_U(3) = 0
Hubbard_U(4) = 0
/
&ELECTRONS
conv_thr = 1.0000000000d-9 #Convergencia del ciclo scf
electron_maxstep = 200
mixing_beta = 1.0000000000d-01 #mixing pequeño
/
ATOMIC_SPECIES
FeT 55.845 Fe.pz-spn-kjpaw_psl.0.2.1.UPF #Pseudos
FeO 55.845 Fe.pz-spn-kjpaw_psl.0.2.1.UPF
O 15.9994 O.pz-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
Sm 150.36 Sm.pz-spdn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal_sg)
FeT 0.3750000000 0.0000000000 0.2500000000

```



```

FeO      0.0000000000    0.0000000000    0.0000000000
O       -0.0274704270 0.056258904  0.14939252
Sm       0.1250000000    0.0000000000    0.2500000000
K_POINTS automatic
6 6 6 1 1 1 #Grid necesario para obtener una DOS físicamente correcta

```

EOF

OUTFILE=SmlG.scf.out

echo "calculando ciclo scf"

mpirun -np 720 pw.x -npool 2 -ntg 6 -ndiag 20 -in SmlG.scf.in > \${OUTFILE}

echo "listo"

#Cálculo de estructura de bandas

cat > SmlG.bands.in << EOF

&CONTROL

calculation = 'bands' #Modo para calcular bandas

restart_mode='from_scratch'

outdir = './out/'

prefix = 'SmlG'

pseudo_dir = './pseudo/'

verbosity = 'high'

/

&SYSTEM

A = 12.338758

degauss = 1.000d-02

ecutwfc = 100

ecutrho = 1500

space_group = 230

nspin = 2

nat = 4

ntyp = 4

```

occupations = 'smearing'
smearing = 'gaussian'
starting_magnetization(1) = 3.1250000000d-01
starting_magnetization(2) = -3.1250000000d-01
starting_magnetization(3) = 1.0000000000d-01
starting_magnetization(4) = -4.3750000000d-01
lda_plus_u = .true.
Hubbard_U(1) = 4.9027
Hubbard_U(2) = 2.366322094522306
Hubbard_U(3) = 0
Hubbard_U(4) = 0
/
&ELECTRONS
conv_thr = 1.0000000000d-09
electron_maxstep = 200
mixing_beta = 1.0000000000d-01
/
ATOMIC_SPECIES
FeT 55.845 Fe.pz-spn-kjpaw_psl.0.2.1.UPF
FeO 55.845 Fe.pz-spn-kjpaw_psl.0.2.1.UPF
O 15.9994 O.pz-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
Sm 150.36 Sm.pz-spdn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal_sg)
FeT 0.3750000000 0.0000000000 0.2500000000
FeO 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
O -0.0274704270 0.056258904 0.14939252
Sm 0.1250000000 0.0000000000 0.2500000000
K_POINTS crystal #Este camino es específico a la estructura:
88
0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 1
0.0263157895 -0.0263157895 0.0263157895 1

```

0.0526315789	-0.0526315789	0.0526315789	1
0.0789473684	-0.0789473684	0.0789473684	1
0.1052631579	-0.1052631579	0.1052631579	1
0.1315789474	-0.1315789474	0.1315789474	1
0.1578947368	-0.1578947368	0.1578947368	1
0.1842105263	-0.1842105263	0.1842105263	1
0.2105263158	-0.2105263158	0.2105263158	1
0.2368421053	-0.2368421053	0.2368421053	1
0.2631578947	-0.2631578947	0.2631578947	1
0.2894736842	-0.2894736842	0.2894736842	1
0.3157894737	-0.3157894737	0.3157894737	1
0.3421052632	-0.3421052632	0.3421052632	1
0.3684210526	-0.3684210526	0.3684210526	1
0.3947368421	-0.3947368421	0.3947368421	1
0.4210526316	-0.4210526316	0.4210526316	1
0.4473684211	-0.4473684211	0.4473684211	1
0.4736842105	-0.4736842105	0.4736842105	1
0.5000000000	-0.5000000000	0.5000000000	1
0.4615384615	-0.4615384615	0.5000000000	1
0.4230769231	-0.4230769231	0.5000000000	1
0.3846153846	-0.3846153846	0.5000000000	1
0.3461538462	-0.3461538462	0.5000000000	1
0.3076923077	-0.3076923077	0.5000000000	1
0.2692307692	-0.2692307692	0.5000000000	1
0.2307692308	-0.2307692308	0.5000000000	1
0.1923076923	-0.1923076923	0.5000000000	1
0.1538461538	-0.1538461538	0.5000000000	1
0.1153846154	-0.1153846154	0.5000000000	1
0.0769230769	-0.0769230769	0.5000000000	1
0.0384615385	-0.0384615385	0.5000000000	1
0.0000000000	0.0000000000	0.5000000000	1

0.0000000000	0.0000000000	0.4615384615	1
0.0000000000	0.0000000000	0.4230769231	1
0.0000000000	0.0000000000	0.3846153846	1
0.0000000000	0.0000000000	0.3461538462	1
0.0000000000	0.0000000000	0.3076923077	1
0.0000000000	0.0000000000	0.2692307692	1
0.0000000000	0.0000000000	0.2307692308	1
0.0000000000	0.0000000000	0.1923076923	1
0.0000000000	0.0000000000	0.1538461538	1
0.0000000000	0.0000000000	0.1153846154	1
0.0000000000	0.0000000000	0.0769230769	1
0.0000000000	0.0000000000	0.0384615385	1
0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	1
0.0156250000	0.0156250000	0.0156250000	1
0.0312500000	0.0312500000	0.0312500000	1
0.0468750000	0.0468750000	0.0468750000	1
0.0625000000	0.0625000000	0.0625000000	1
0.0781250000	0.0781250000	0.0781250000	1
0.0937500000	0.0937500000	0.0937500000	1
0.1093750000	0.1093750000	0.1093750000	1
0.1250000000	0.1250000000	0.1250000000	1
0.1406250000	0.1406250000	0.1406250000	1
0.1562500000	0.1562500000	0.1562500000	1
0.1718750000	0.1718750000	0.1718750000	1
0.1875000000	0.1875000000	0.1875000000	1
0.2031250000	0.2031250000	0.2031250000	1
0.2187500000	0.2187500000	0.2187500000	1
0.2343750000	0.2343750000	0.2343750000	1
0.2500000000	0.2500000000	0.2500000000	1
0.2656250000	0.2031250000	0.2656250000	1
0.2812500000	0.1562500000	0.2812500000	1

0.2968750000	0.1093750000	0.2968750000	1
0.3125000000	0.0625000000	0.3125000000	1
0.3281250000	0.0156250000	0.3281250000	1
0.3437500000	-0.0312500000	0.3437500000	1
0.3593750000	-0.0781250000	0.3593750000	1
0.3750000000	-0.1250000000	0.3750000000	1
0.3906250000	-0.1718750000	0.3906250000	1
0.4062500000	-0.2187500000	0.4062500000	1
0.4218750000	-0.2656250000	0.4218750000	1
0.4375000000	-0.3125000000	0.4375000000	1
0.4531250000	-0.3593750000	0.4531250000	1
0.4687500000	-0.4062500000	0.4687500000	1
0.4843750000	-0.4531250000	0.4843750000	1
0.5000000000	-0.5000000000	0.5000000000	1
0.2500000000	0.2500000000	0.2500000000	1
0.2222222222	0.2222222222	0.2777777778	1
0.1944444444	0.1944444444	0.3055555556	1
0.1666666667	0.1666666667	0.3333333333	1
0.1388888889	0.1388888889	0.3611111111	1
0.1111111111	0.1111111111	0.3888888889	1
0.0833333333	0.0833333333	0.4166666667	1
0.0555555556	0.0555555556	0.4444444444	1
0.0277777778	0.0277777778	0.4722222222	1
0.0000000000	0.0000000000	0.5000000000	1

EOF

echo " Corriendo cálculo de estructura de bandas"

mpirun -np 720 pw.x -npool 2 -ntg 6 -ndiag 20 -in SmlG.bands.in > SmlG.bands.out

echo "listo"

#Ahora, se obtiene la densidad de estados proyectada a lo largo de la trayectoria anterior

PDOS sobre las líneas anteriores

cat > SmlG.kpdos.in << EOF

```

&projwfc
  outdir = './out'
  prefix = 'SmlG'
  ngauss = 0, degauss = 1.0d-02
  DeltaE=0.01
  kresolvedDOS = .true.
  filpdos = 'SmlG.k'
/
EOF
echo "Corriendo cálculo de PDOS"
mpirun -np 720 projwfc.x -in SmlG.kpdos.in > SmlG.kpdos.out
echo "listo"
#Se separan los canales de spin
cat > bandx_up.in << EOF
&BANDS
  prefix = 'SmlG'
  outdir = './out'
  filband = 'Bandx_up.dat'
  lsym = .true
  no_overlap = .true
  spin_component = 1
/
EOF
mpirun -np 720 bands.x -in bandx_up.in > bandx_up.out

cat > bandx_down.in << EOF
&BANDS
  prefix = 'SmlG'
  outdir = './out'
  filband = 'Bandx_down.dat'
  lsym = .true

```

```
no_overlap = .true
spin_component = 2
/
EOF
mpirun -np 720 bands.x -in bandx_down.in > bandx_down.out
```

```
# Cálculo de DOS
cat > SmlG.dos.in << EOF
```

&CONTROL

```
calculation = 'nscf' #No variar la densidad de carga
restart_mode='from_scratch'
outdir = './out/'
prefix = 'SmlG'
pseudo_dir = './pseudo/'
tprnfor = .true.
tstress = .true.
verbosity = 'high'
/
```

&SYSTEM

```
A= 12.338758
degauss = 1.0d-02
ecutwfc = 100
ecutrho = 1500,
space_group = 230
nspin = 2
nat = 4
ntyp = 4
occupations = 'smearing'
smearing = 'gaussian'
starting_magnetization(1) = 3.1250000000d-01
```

```

starting_magnetization(2) = -3.1250000000d-01
starting_magnetization(3) = 1.0000000000d-01
starting_magnetization(4) = -4.3750000000d-01
lda_plus_u = .true.
Hubbard_U(1) = 4.9027
Hubbard_U(2) = 2.3663
Hubbard_U(3) = 0
Hubbard_U(4) = 0
/
&ELECTRONS
conv_thr = 1.0000000000d-09
electron_maxstep = 200
mixing_beta = 1.0000000000d-01
/
ATOMIC_SPECIES
FeT 55.845 Fe.pz-spn-kjpaw_psl.0.2.1.UPF
FeO 55.845 Fe.pz-spn-kjpaw_psl.0.2.1.UPF
O 15.9994 O.pz-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
Sm 150.36 Sm.pz-spdn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal_sg)
FeT 0.3750000000 0.0000000000 0.2500000000
FeO 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
O -0.0274704270 0.056258904 0.14939252
Sm 0.1250000000 0.0000000000 0.2500000000
K_POINTS automatic
12 12 12 0 0 0 #Grid significativamente más fino, para obtener una buena DOS

EOF
echo "Calculando DOS para SmIG"
mpirun -np 720 pw.x -npool 4 -ntg 6 -ndiag 20 -in SmIG.dos.in > SmIG.dos.out
#Extraer la DOS para graficar

```



```
cat > SmlG.dos2.in << EOF
```

```
&dos
```

```
outdir='out/'
```

```
prefix='SmlG'
```

```
fildos='SmlG.dos',
```

```
Emin=-55.0, Emax=25.0, DeltaE=0.01
```

```
/
```

```
EOF
```

```
mpirun -np 720 dos.x -in SmlG.dos2.in >SmlG.dos2.out
```

```
echo "listo"
```

```
echo "calculando superficie de Fermi"
```

```
#La superficie de Fermi se espera vacía en este material
```

```
cat > FS.in << EOF
```

```
&fermi
```

```
outdir ='out'
```

```
prefix ='SmlG'
```

```
/
```

```
EOF
```

```
mpirun -np 720 fs.x -in FS.in > FS.out
```

```
cat > bandx2.in << EOF
```

```
&BANDS
```

```
prefix = 'SmlG'
```

```
outdir = './out'
```

```
filband = 'Bandx2.dat'
```

```
lsym = .true
```

```
no_overlap = .true
```

```
/
```

```
EOF
```

```
#Reordenar las proyecciones de la DOS en archivos más útiles
```



```

'SmIG.k.pdos_atm#53(O)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#54(O)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#55(O)_wfc#1(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#56(O)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#57(O)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#58(O)_wfc#1(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#59(O)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#60(O)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#61(O)_wfc#1(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#62(O)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#63(O)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#64(O)_wfc#1(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#65(O)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#66(O)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#67(O)_wfc#1(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#68(O)_wfc#1(s)' > O_tot.dat

mpirun -np 720 sumpdos.x 'SmIG.k.pdos_atm#69(Sm)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#70(Sm)_wfc#1(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#71(Sm)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#72(Sm)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#73(Sm)_wfc#1(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#74(Sm)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#75(Sm)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#76(Sm)_wfc#1(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#77(Sm)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#78(Sm)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#79(Sm)_wfc#1(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#80(Sm)_wfc#1(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#69(Sm)_wfc#2(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#70(Sm)_wfc#2(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#71(Sm)_wfc#2(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#72(Sm)_wfc#2(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#73(Sm)_wfc#2(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#74(Sm)_wfc#2(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#75(Sm)_wfc#2(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#76(Sm)_wfc#2(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#77(Sm)_wfc#2(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#78(Sm)_wfc#2(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#79(Sm)_wfc#2(s)'
'SmIG.k.pdos_atm#80(Sm)_wfc#2(s)' 'SmIG.k.pdos_atm#69(Sm)_wfc#3(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#70(Sm)_wfc#3(p)'
'SmIG.k.pdos_atm#71(Sm)_wfc#3(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#72(Sm)_wfc#3(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#73(Sm)_wfc#3(p)'
'SmIG.k.pdos_atm#74(Sm)_wfc#3(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#75(Sm)_wfc#3(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#76(Sm)_wfc#3(p)'
'SmIG.k.pdos_atm#77(Sm)_wfc#3(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#78(Sm)_wfc#3(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#79(Sm)_wfc#3(p)'
'SmIG.k.pdos_atm#80(Sm)_wfc#3(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#69(Sm)_wfc#4(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#70(Sm)_wfc#4(p)'
'SmIG.k.pdos_atm#71(Sm)_wfc#4(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#72(Sm)_wfc#4(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#73(Sm)_wfc#4(p)'
'SmIG.k.pdos_atm#75(Sm)_wfc#4(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#76(Sm)_wfc#4(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#77(Sm)_wfc#4(p)'
'SmIG.k.pdos_atm#78(Sm)_wfc#4(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#79(Sm)_wfc#4(p)' 'SmIG.k.pdos_atm#80(Sm)_wfc#4(p)'
'SmIG.k.pdos_atm#69(Sm)_wfc#5(d)' 'SmIG.k.pdos_atm#70(Sm)_wfc#5(d)' 'SmIG.k.pdos_atm#71(Sm)_wfc#5(d)'
'SmIG.k.pdos_atm#72(Sm)_wfc#5(d)' 'SmIG.k.pdos_atm#73(Sm)_wfc#5(d)' 'SmIG.k.pdos_atm#74(Sm)_wfc#5(d)'
'SmIG.k.pdos_atm#75(Sm)_wfc#5(d)' 'SmIG.k.pdos_atm#76(Sm)_wfc#5(d)' 'SmIG.k.pdos_atm#77(Sm)_wfc#5(d)'
'SmIG.k.pdos_atm#78(Sm)_wfc#5(d)' 'SmIG.k.pdos_atm#79(Sm)_wfc#5(d)' 'SmIG.k.pdos_atm#80(Sm)_wfc#5(d)' >
Sm_tot.dat

```

Anexo E

En este anexo se discute un poco sobre el artículo derivado de la presente tesis, titulado “*Inside the electronic structure of the $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet: a mixed *ab-initio* and experimental study*”. Este fue enviado a *Physical Review B*, donde los árbitros recomendaron su aceptación pendientes correcciones menores. El trabajo gira alrededor del modelo presentado en la Figura 54. El mismo no se había reportado previamente, y estudios anteriores de la estructura de los REIGs no tomaron en cuenta la naturaleza ferrimagnética del material al momento de graficar las estructuras de bandas. La omisión del segundo canal de *spin* tuvo como consecuencia errores al calcular E_g . El borrador se desarrolló en colaboración con la UACH y el CIMAV, conteniendo una componente teórica, así como experimental. Se trató únicamente el grupo cúbico. A continuación, se presenta una captura de pantalla del título y resumen del manuscrito enviado.

Inside the electronic structure of the $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet: a mixed *ab-initio* and experimental study

M.U. González-Rivas,^{1,*} M.A. Ortiz-Medrano,¹ G. Herrera-Pérez,² G. G. Carbajal-Arízaga,³ R. Flores-Moreno,³ L. Fuentes-Cobas,⁴ M. E. Fuentes-Montero,^{5,†} and M. García-Guaderrama^{1,‡}

¹Laboratorio de Materiales y Sistemas Fotosensibles, Departamento de Ingeniería de Proyectos, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. José Guadalupe Zuno 48, Industrial los Belenes, C.P. 45157, Zapopan, Jalisco, México

²Catedrático CONACyT assigned to Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Miguel de Cervantes 120, C.P. 31136, Chihuahua, Chihuahua, México

³Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1421, C.P. 44430 Guadalajara, Jalisco, México

⁴Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Ave. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial, C.P. 31136, Chihuahua, Chihuahua, México

⁵Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Circuito Universitario s/n campus II, C.P. 31125, Chihuahua, Chihuahua, México

(Dated: December 7, 2020)

A combination of density functional theory (DFT) with experimental methods was used to study the electronic and crystal structure of $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (SmIG), which was synthesized using a modified sol-gel method. Computational studies were performed within the generalized gradient approximation (GGA), with and without the Hubbard-U correction (DFT+U), to analyze the influence of the on-site repulsion on the band-structure and the density of states (DOS) of SmIG, as well as the structural parameters. The calculations were contrasted with experimental results from X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectra. A Rietveld refinement returned a lattice parameter of 12.5231(3) Å. Synthesis methods seem to have a substantial effect in the band-gap of SmIG, as our experimental value of 2.26-2.27 eV differs from the 2.02 eV value previously reported for samples prepared using the traditional solid-state method, despite similar lattice parameters. The DFT-calculated lattice parameters were within 1% of the experimental value. Analytically calculated effective Hubbard-U values were 4.3092 eV for tetrahedral iron, and 6.0926 eV for octahedral iron. A model is proposed for the correct way to calculate the band-gap in $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, taking into account the structure's ferrimagnetism. A direct transition between minority spin states was found, resulting in a calculated band-gap of 2.27 eV, close to the aforementioned value from sol-gel synthesis.

A continuación, se presenta la correspondencia recibida de parte de la publicación, con respecto a los comentarios de los árbitros (*referees*):

Re: BX13621

Inside the electronic structure of the Sm₃Fe₅O₁₂ garnet: A mixed
ab-initio and experimental study

by M. U. González-Rivas, M. A. Ortiz-Medrano, G. Herrera-Pérez, et
al.

Dear Mario Ulises González Rivas,

The above manuscript has been reviewed by two of our referees.

Comments from the reports appear below for your consideration.

When you resubmit your manuscript, please include a summary of the changes made and a brief response to all recommendations and criticisms.

Yours sincerely,

Jason T. Haraldsen

Associate Editor

Physical Review B

Email: prb@aps.org

<https://journals.aps.org/prb/>

Report of the First Referee -- BX13621/Gonzalez-Rivas

In this manuscript, the authors report their synthesis, characterization and DFT calculations of the garnet crystal Sm₃Fe₅O₁₂ (SFO). The synthesis is based on sol-gel method. The experimental characterization is based on XRD to identify the structure, SEM to see the quality of the crystal growth and UV-visible reflectance spectra to estimate the band gap and electronic states. The DFT calculations are based on PBE without special correction and PBE+U to correct the Hubbard repulsion problem in DFT. The results from DFT calculations and experiments match quite well regarding the cell parameter and the band gap (only with the +U correction, which have been calculated through a self consistent method developed by

Cococcioni and co-workers). The authors use the DFT results to explain the origin of the band gap and electronic states around the band gap.

Being a theorist, I will not discuss much the experimental part of this paper and I will focus on the DFT part.

The paper is clearly written and the combo experiment+simulations is clearly a plus in this paper such as I would have agreed with its publication if the DFT part would not be harmed by not citing properly previous DFT works on garnets and giving a false results by saying that previous calculations were all done by not taking into account the difference between spin up and spin down channels. This last point is detrimental for its acceptance to a scientific journal. Let me explain this in my two first major comments:

1) The first major comment is about the fact that the authors say page 6: "Most reports on the electronic structure of iron garnets seemingly assume this [2, 27– 30], plotting the bandstructure as a single channel. It shall however be explained why this proposal is inappropriate for $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, and other rare-earth iron garnets for that matter."

First of all over the reference 2, 27-30 only one reference (Ref 28 published in Materials Science-Poland) indeed did this mistake: plotting the DOS by considering only spin channel, which prevent the possibility to have ferrimagnetism. However, ALL the other references (Refs 2, 27, 29 and 30) have done the DFT calculations by considering the spin up and down channels as being different, hence allowing to have the ferrimagnetic effect. So it is a bit surprising that the authors justify their correctness of the calculation as being new while the references they cite is actually doing it correctly. Is it a mistake to have included Refs that have treated correctly the DFT calculations with 2 different spin channels?

Additionally, the authors do not cite some important DFT papers on Garnets, while these results should be put in perspective with respect to what the authors have calculated (similarities and differences, effect of f-electrons, etc):

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.102.144406>

<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.125.067602>

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.100.214412>

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.95.024434>

In any case the conclusion is that only one previous study have been done incorrectly while most of the others have done the DFT calculations correctly...

2) I do not fully understand the link between Figure 10 and the conclusion made in the text (page 7): "Taking the spin-up electron from O, flipping its spin, and assigning it to the e levels of Fe_T would result in an excess negative charge on the latter ion. An Fe_O ion would conversely be positively charged. Such a configuration is most certainly unstable and would most probably require additional transitions to stabilize. Re- calling also that experimental evidence points to the formation of Fe^{2+} and O^- at the onset of charge transfer, supports the model proposed in Fig. 10(b) for the first excited state." In excited states, the fact that

an ion is charged is quite common, I do not see why the authors say it is a problem? Also there is another excited state which is taking the up spin of oxygen of Figure 10 and transfer it to the right (Fe_O site), why this is not considered? This the two excitation are present together the charge of the two Fe is the same, which does go along the explanation given by the authors.

More minor comments:

3) It would be good to give the band gap for both spin up and spin down channels to see the difference between he two. Also, the authors need to justify that the f electrons will not play a role in the excitation, they might not be important for the ground state properties but for excited state it is less clear. I think the aforementioned papers of Laurent Bellaiche's group gives deeper insight onto the effect of f-electrons. It would be good to have a table with these values and it'll be good to have the values obtained with PBE without U too to help in seeing that +U is very important. It would also be interesting to see the values of magnetization the authors obtained in the two cases with and without +U.

4) In the introduction, the sentence: "In practice, the Hubbard model [24] has proven to be a reliable way to improve agreement with experiment [17, 23, 25]. Moreover, it manages to describe a wide variety of phenomena while retaining its simplicity [26]." is a bit misleading, what is important is the +U Hubbard correction that is making the improvement in DFT not the Hubbard model by itself.

5) In Table III, is it meaningful to give the error percentage up to 10^{-7} ? Are the authors sure the calculations have this precision (0.6kbar in VASP, it is not specified for QE)? I would simply put zero with one or two digits but not seven digits. Also, for the calculated cell parameters, are the authors sure to have a precision on the cell parameter up to 5 digits, are the convergence tests prove that? This problem of digit number is even worse in Table IV where now we see up to 7 digits from the calculations while experimentally there is an error bar at the fourth digit. It is also strange that within this table the number of digit is not the same from the different DFT approximations, this should be rationalized.

6) I would put the same range of the x-axis (energy) for all the DOS plots and the same y-axis (energy) for the band structure plots, that would help to compare between them.

7) We can see that the convergence criteria are much stronger in QE than in VASP, so the authors should justify why mostly that they compare the two codes results at the same level:

- k-points grid of 4x4x4 in VASP and 12x12x12 in QE, why such a large difference for exactly the same crystal?

- Forces converged up to 10^{-5} A/eV in QE but it is not specified for VASP?

- Pressure residual is given for VASP (0.6 kbar) but it is not specified for QE? All of this should be made consistent.

The authors should then seriously update the DFT literature discussion and gives better explanation of the physics they can deduce from the calculations, right now it is a bit weak regarding my major comments.

Report of the Second Referee -- BX13621/Gonzalez-Rivas

The rare-earth iron garnets are an interesting class of ferrimagnetic materials with technological uses. This paper presents both experimental and computational results for $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Experimentally they describe under what conditions they can achieve effectively single phase, albeit with a porous microstructure, and obtained UV-Vis-DRS to obtain information about the gap. The experiments and analysis appear reasonable. A major part of the paper is devoted to description of an extensive set of calculations. Noteworthy is their calculation of U . They have described in detail what has been done, and the comparison of different levels of approximations is useful.

Overall the paper provides new insights into this particular material.

In a revised manuscript, the authors should address the following

comments which will clarify some questions.

- Do the "clumps" shown in Fig. 2 also have the foam/porous morphology? From the Rietveld analysis, what is the crystalline size or are the peaks resolution limited?
- The calculations described the Sm $4f^5$ states as *non-magnetic* core states. While this is reasonable regarding hybridization with the valence states and the ferrimagnetic Fe-Fe coupling, it ignores the large local moment of $5 \mu_B$ at the Sm sites. A brief discussion of the possible implications of this approximation would be useful. (To treat the magnetism of the Sm $4f$ states with the electronic structure codes used here would require treating them as valence states which would have other problems, so the approach taken here is reasonable.)
- The number of digits reported from the calculations in tables is overly optimistic; the last several digits will change with fairly slight changes in computational parameters. The extra digits do not have any physical significance, and give the impression (at least to me) that the authors have simply transcribed numbers from the output without critically evaluating the results.
- On p. 5, Fig. 7, it is claimed that the DOS for the PBE "reveals an excessive delocalization of valence iron states." How do you know that this is "excessive"? I agree that PBE+ U is more reasonable physically (and from the calculation of U), but I do not see the justification for this statement based on the results presented up to that point.
- Fig. 10 does not do a good job of describing the physics because it does not include the local exchange splitting on the Fe sites: in (b), the both spin-up and -down on Fe_T appear to be the same energy, but that is not actually the case. The figure should be modified to include the spin-down Fe_T e state above the spin-up states.
- The discussion regarding the band gap is basically OK, but seems to imply that this is some great new insight, but is in fact standard: In the experimental set-up used, the optical (dipole-allowed) transitions are spin-conserving. This discussion should be modified and possibly shortened.
- The ends of the arrow in Fig. 11 do not appear to connect the minority states as desired. (The arrow appears to be a bit short.)