

Estudio de materiales magnéticos por medio de software

Domínguez Soria Víctor Daniel^{1*}, González Torres Julio César², González Uribe Héctor Adrián¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Física Atómica y Molecular Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: vdds@azc.uam.mx

Recibido:

30/07/2021

Aceptado:

02/septiembre/2021

Palabras clave:

DFT,
material ferromagnético,
VASP

Keywords:

DFT,
ferromagnetic material,
VASP

RESUMEN

En este trabajo se presenta detalladamente el proceso estándar que se sigue para llevar a cabo un estudio de materiales magnéticos basado en la DFT. Como material de estudio se eligió a la hematita, la cual es un óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que presenta ferromagnetismo. Se muestra el proceso, desde la elección de la celda del material, el establecimiento del estado magnético en una celda romboédrica, la extensión del proceso a la celda hexagonal, para finalmente culminar con la determinación del estado magnético más estable en un modelo de superficie. Adicionalmente se muestran algunos puntos necesarios que deben ser considerados al construir los archivos de trabajo del programa VASP.

ABSTRACT

This work presents in detail the standard process that is followed to carry out a study of magnetic materials based on the DFT. Hematite was chosen as the study material, which is an iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) that exhibits ferromagnetism. The process is shown, from the choice of the material cell, the establishment of the magnetic state in a rhombohedral cell, the extension of the process to the hexagonal cell, to finally culminate with the determination of the most stable magnetic state in a surface model. Additionally, some necessary points are shown that must be considered when building the working files of the VASP program.

Introducción

Sin duda, el estudio de la química desde sus inicios como ciencia ha requerido del uso de modelos. El diseño de estos modelos ha facilitado el estudio de conceptos abstractos tales como el de carga, densidad electrónica, momento dipolar, etc.

Desde el final de la última década del siglo pasado, cuando Walter Kohn y John Pople se hicieron acreedores al premio Nobel de química (The Nobel foundation, 1998) por su trabajo desarrollado en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965), los métodos computacionales basados en la química cuántica han tenido un singular auge (Jain et al., 2016). Por lo anterior, en la actualidad, en la gran mayoría de instituciones educativas de nivel superior la química computacional forma parte del plan de estudios en las carreras relacionadas a esta área (UAM-I, 2021; UNAM, 2021; UDG, 2021).

A partir del empleo de la química computacional como herramienta, hoy es posible el estudio, casi rutinario, de modelos de diversos materiales. En este campo, el estudio de materiales con propiedades magnéticas ha sido abordado desde principios de este siglo (Poblet et al., 2003; Platas-Iglesias et al., 2011; Zhao P. et al., 2017); particular atención ha sido puesta a la hematita (Rollman G. et al., 2004; Zachary D.P., Henkelman G., 2011; Nelson Y.D. et al., 2014; Meng Y. et al., 2016). A pesar de que este tipo de investigación es común encontrarla en la literatura científica, muy pocos escritos se detienen a detallar el proceso que se sigue para preparar el modelo del material magnético a estudiar. Básicamente en estas publicaciones, respecto de la preparación del material, sólo se hace mención de los detalles computacionales del estudio (software empleado, nivel de teoría, número y tipo de átomos en el modelo, en su caso funciones de base y funcional).

Como puede suponerse, esta bibliografía es especializada. Por lo cual, no todos los estudiantes que hayan aprobado un curso de química computacional, han adquirido las habilidades para poder iniciar y desarrollar un estudio en el que se requiera de un modelo de superficie de un material magnético. En este sentido, este trabajo, sin pretender ser exhaustivo, busca mostrar el proceso estándar que se sigue al iniciar un estudio teórico, a nivel de DFT, en el cual sea necesario obtener información de materiales magnéticos, tanto a nivel de volumen, así como de superficie.

Esta información puede servir de punto de partida para investigaciones más elaboradas, donde se busque estudiar procesos de adsorción, mecanismos de reacción, etc (Nelson Y.D. et al., 2014; Lodvert T.P., et al, 2020).

Para ejemplificar, se tomará como material de estudio a la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y se determinará el estado magnético más estable de la estructura a nivel de volumen y de superficie.

A saber, la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es la estructura más estable de los óxidos de hierro. La característica más destacada es su comportamiento magnético, ya que este material puede presentar diferentes momentos magnéticos ya sea ferromagnético (FM), antiferromagnético (AF) ó no magnético (NM). Estructuralmente, la celda romboédrica de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ está constituida por cuatro átomos de Fe y seis de O, presenta dos tipos de pares de átomos de Fe lo cuales pueden ser cortos (Tipo A) o largos (Tipo B) dependiendo de la distancia que los separa (Rollman G. et al., 2004). La figura 1 muestra los diferentes tipos de pares Fe-Fe presentes en la celda romboédrica, a partir de éstos se puede definir el estado magnético del material a nivel de volumen y, por extensión, a nivel de superficie.

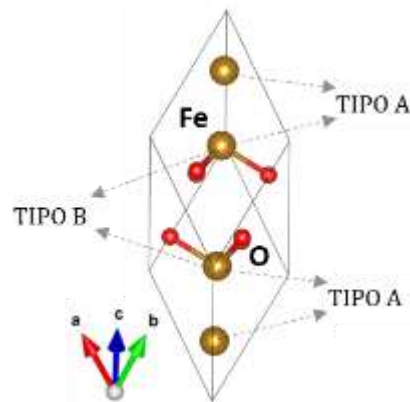


Figura 1. Celda romboédrica de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con los tipos de pares de átomos de Fe. De manera respectiva, las esferas doradas y rojas representan los átomos de Fe y O.

En la siguiente sección se detalla la metodología seguida durante este estudio, en la cual se hace notar la manera en la que los diversos estados magnéticos del material son representados dentro del software elegido para analizarlos, posteriormente se analizarán los resultados obtenidos tanto a nivel de volumen, así como a nivel de superficie. Al final de este documento se mostrarán un conjunto de conclusiones a las que fue posible llegar en este estudio.

Metodología

Detalles computacionales

Respecto de los modelos estudiados del material, se utilizó el programa Vesta (Koichi M., Fujio I., 2011; VESTA Software, 2016) para la generación de los modelos de volumen y superficie, y el programa VASP (VASP Software, 2021) para los cálculos de estructura electrónica.

Este programa (VASP, Vienna Ab initio Simulation Package) se fundamenta en la DFT y aprovecha las propiedades periódicas de los materiales a partir de utilizar una base de ondas planas, para este estudio se consideró una energía de corte de 400 eV. Para tomar en cuenta los efectos de la energía de intercambio y correlación electrónica (xc) se utilizó el funcional propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhoff, (Perdew J.P. et al., 1996), el cual se clasifica dentro de los funcionales que utilizan la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés).

Los electrones de valencia que se consideraron para las funciones de ondas planas fueron: Fe ($3d^7 4s^1$), O ($2s^2 2p^4$), Na ($3s^1$), As ($2s^2 2p^3$) y H ($1s^1$). Debido a que el estudio se realizó en dos partes, primero se consideró al volumen, por lo cual se utilizó un enmallado de puntos-K con una densidad (5x5x5), y luego para la superficie un enmallado de (3x3x1).

Celdas y estado magnético

Para determinar el momento magnético más estable en la estructura de la α -Fe₂O₃ se partió por hacer el análisis a nivel de volumen con la celda romboédrica con los siguientes parámetros de red: $\alpha = \beta = \gamma = 55.17^\circ$, $a = b = c = 5.12 \text{ \AA}$ (Pauling L., Hendricks S.B., 1925).

Con estos parámetros fue posible establecer el estado magnético del sistema empleando el valor del momento magnético para los átomos de Fe de $\pm 4.9 \mu_B$ para los espines electrónicos ($\uparrow\downarrow$) (Rollman G. et al., 2004). De esta forma, a nivel de volumen, los estados magnéticos en la celda romboédrica quedan establecidos como se indica en la figura 2.

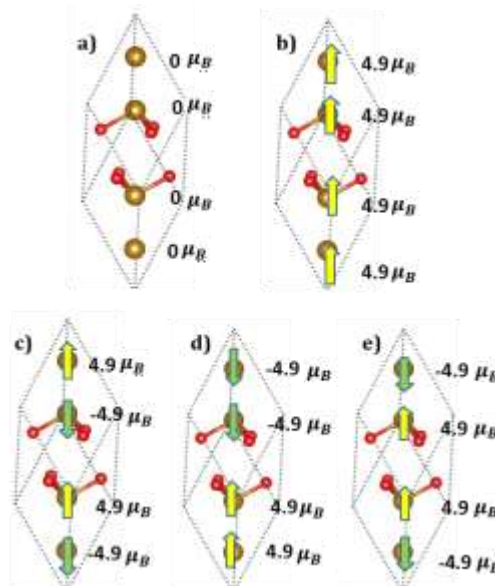


Figura 2. Representación de los estados magnéticos en la celda romboédrica de la α -Fe₂O₃. **a)** No magnético (NM), **b)** Ferromagnético (FM), **c)** AntiFerromagnético (AF +++)-, **d)** AntiFerromagnético (AF ---) y **e)** AntiFerromagnético (AF -+-).

Dentro de VASP, el archivo INCAR contiene la información necesaria del tipo de cálculo que se desea realizar (funcional a utilizar, energía de corte, algoritmo de optimización, criterios de convergencia, si el modelo es de capa abierta o cerrada, etc.), por lo cual el estado magnético del sistema debe ser incluido en este archivo. Por medio del *keyword* MAGMOM el estado magnético queda establecido. Para los diversos estados considerados durante este estudio, la línea del archivo INCAR correspondiente a cada uno de éstos puede verse como se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Declaración del estado magnético del sistema en el archivo INCAR.

Estado magnético	Línea en el INCAR
a) NM	No hay <i>keyword</i> MAGMOM
b) FM	MAGMOM = 4.9, 4.9, 4.9, 4.9
c) AF +--	MAGMOM = 4.9, -4.9, 4.9, -4.9
d) AF ---	MAGMOM = -4.9, -4.9, 4.9, 4.9
e) AF -+-	MAGMOM = -4.9, 4.9, -4.9, 4.9

Una vez declarado el estado magnético del sistema, se procede a la optimización geométrica de las posiciones de los átomos en la estructura incluyendo la variación del volumen de la celda. Dentro del programa VASP este tipo de optimización se lleva a cabo declarando en el INCAR el *keyword* ISIF con un valor de 3.

Generación del modelo de la celda hexagonal

A partir de los parámetros óptimos a nivel de volumen para la celda romboédrica, se seleccionaron aquellos modelos cuyos estados magnéticos presentaron la energía más estable. Con estos se construyó, con el programa Vesta, las correspondientes celdas hexagonales, figura 3.

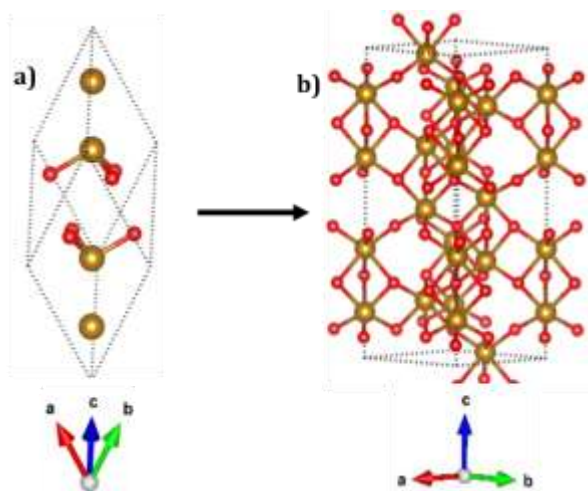


Figura 3. a) Celda romboédrica, b) celda hexagonal.

En este sentido, para estudiar las propiedades del material magnético en la superficie se usó la aproximación de Película Ultra Fina (UTF, por sus siglas en inglés). En la aproximación UTF se crea una estructura periódica en dos dimensiones (en nuestro caso las direcciones a y b), con unas cuantas capas de grosor en la dirección elegida (dirección c, para generar la superficie (0001)).

Para conocer el número de capas mínimo que se requieren para describir a la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se calculó la energía del sistema por medio de una optimización de geometría, variando en cada caso el número de capas. Esta energía de la estructura optimizada es dividida entre el número de átomos que conforman al sistema. Se considera entonces que el número de capas mínimo que representa el modelo del sólido se alcanza una vez que la energía calculada se mantiene en un rango, en nuestro caso de ± 0.2 eV.

Construcción del modelo de supercelda para la superficie

Si se requieren estudiar procesos como reacciones químicas o adsorciones que se lleven a cabo en la superficie del sistema, el modelo de superficie de la celda hexagonal optimizado (Figura 3b), posiblemente, no sea suficiente. Lo anterior se puede deber a que no existe espacio suficiente en la superficie de interés de la estructura donde se quiere modelar los procesos mencionados (Figura 4s).

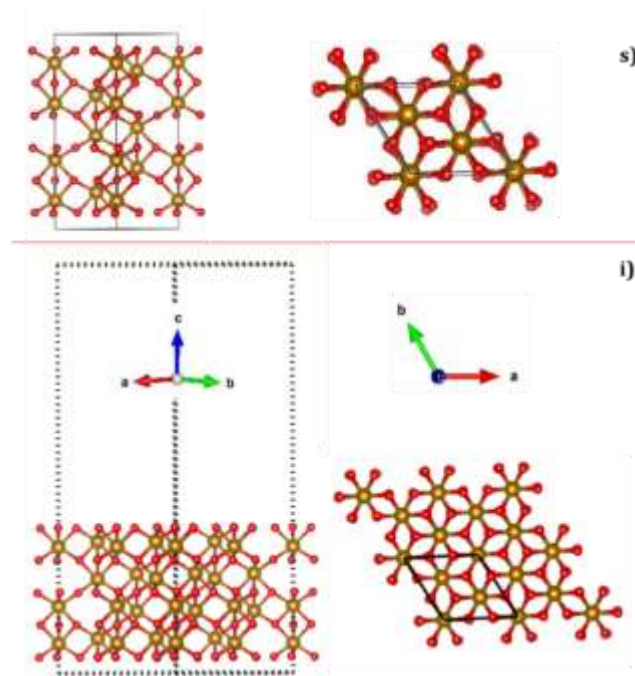


Figura 4. s) Celda hexagonal mostrada de frente (lado izquierdo) y desde el eje c (lado derecho). i) Modelo de supercelda 2x2x1 mostrada de frente (lado izquierdo) en la cual se incluyen 15 Å de vacío y desde el eje c (lado derecho) donde se resalta la posición de los átomos de Fe de la celda hexagonal.

Para evitar este problema es necesario adicionar espacio vacío sobre la superficie de interés, así como construir un modelo de supercelda en el cual se extienda la superficie del modelo en las direcciones apropiadas. En el caso del modelo de superficie de la celda hexagonal de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 4s), se construyó el modelo de supercelda 2x2x1 agregando 15 Å de vacío sobre la superficie (0001), eje c, y se extendió el modelo a 2 celdas en las direcciones a y b (Figura 4i). Una vez construidos y optimizados los modelos de supercelda, éstos estarán listos para ocuparlos como base de estudios en los cuales se busque modelar fenómenos de superficie a nivel atómico.

Resultados y discusión

Celda romboédrica de la α -Fe₂O₃

Los resultados obtenidos con el programa VASP para la optimización a nivel de volumen de la α -Fe₂O₃ son lo que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Energía de los modelos de la α -Fe₂O₃ en volumen de acuerdo a los diferentes estados magnéticos considerados.

Estados Magnéticos	eV/átomo
NM	-7.39
FM	-7.44
AF ++-	-7.46
AF --++	-7.48
AF -++-	-7.58

Como puede observarse en la tabla anterior, el estado antiferromagnético AF -+++ es el que más estabilidad confiere a la estructura de la α -Fe₂O₃. Puede pensarse que es estado magnético AF-+++ (Figura 2e) es el más estable debido a que presenta una combinación de espines opuestos en átomos de Fe contiguos (Fe tipo A) y espines iguales en átomos de Fe a mayor distancia (Fe tipo B).

A pesar que el estado magnético AF-+++ es el de mayor estabilidad, se consideró incluir en el estudio los modelos con los estados NM y FM.

Celda hexagonal de la α -Fe₂O₃

A partir de los modelos seleccionados se construyeron los correspondientes a los hexagonales variando el número de capas. En la figura 5 se muestran los resultados de la variación de la energía (eV) contra el número de capas. Como puede notarse, la energía del sistema comienza a estabilizarse a partir de considerar un sistema con 9 capas, además de que el orden de estabilidad de los modelos magnéticos no cambia, siendo el AF-+++ el más estable, seguido por el FM y el NM. No obstante, se eligió considerar a los modelos con 16 capas debido a que facilitan la interpretación de los estados magnéticos en la celda hexagonal y, por ende, en los de la superficie 2x2x1.

Por motivos de espacio, de este punto en adelante las imágenes de los modelos de la α -Fe₂O₃ presentados no muestran el vacío considerado, sin embargo en los cálculos llevados a cabo éste sí fue tomado en cuenta.

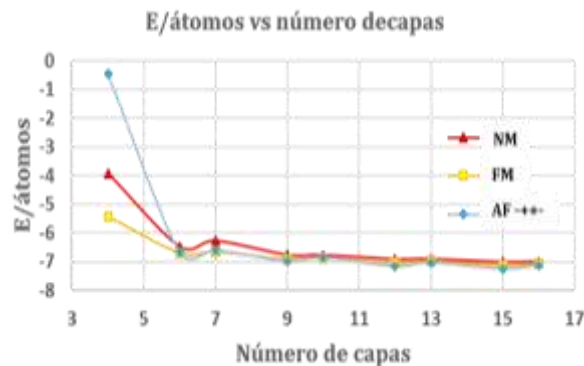


Figura 5. Variación de la energía vs el número de capas del material.

De esta manera, en la figura 6a se puede observar el modelo NM, en el cual los átomos de Fe no presentan momento magnético, por lo que nos permite identificar las capas del material. La capa identificada como 16, es la capa superficial de la estructura y se encuentra formada únicamente por átomos de O, luego la capa 15 y 14 las forman, de manera respectiva, 3 y 1 átomos de Fe. De manera repetitiva, en las capas inferiores se puede notar que entre cada par capas de átomos de O se encuentran 2 capas de átomos de Fe. En la figura 6b se muestra el estado magnético FM del modelo hexagonal de la α -Fe₂O₃ el cual presenta en todos los átomos de Fe un espín de 1/2 (\uparrow). Un resultado importante de este estudio es que en el modelo de superficie considerado para estado AF-+++ (Figura 6c) los espines de los átomos de Fe de la capa más externa se alinean, con lo cual a nivel de la superficie se podría tener certeza de que existe una capa con átomos de Fe que presentan espín -1/2 (\downarrow).

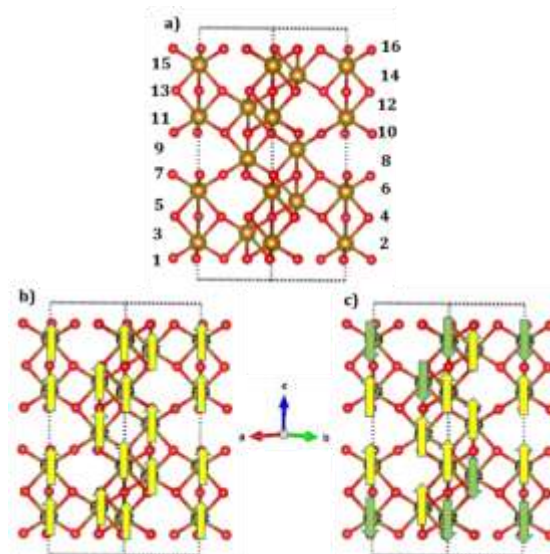


Figura 6. Estados magnéticos en el modelo hexagonal de la α -Fe₂O₃: (a) NM, (b) FM y (c) AF-+++.

Superficie para la supercelda 2x2x1 de la α -Fe₂O₃

A nivel de superficie, los valores determinados para energía de la α -Fe₂O₃ correspondientes a los estados magnéticos se muestran en la siguiente Tabla:

Tabla 3. Energía (eV) para la supercelda de la α -Fe₂O₃.

Estados Magnéticos	eV/átomo
NM	-7.11
FM	-7.22
AF -++-	-7.26

De estos resultados, es importante notar que el orden de estabilidad en la superficie (AF-+- más estable que FM y NM) se mantiene respecto a los modelos en volumen, tanto en la celda romboédrica (Tabla 2), como en la hexagonal (Figura 6).

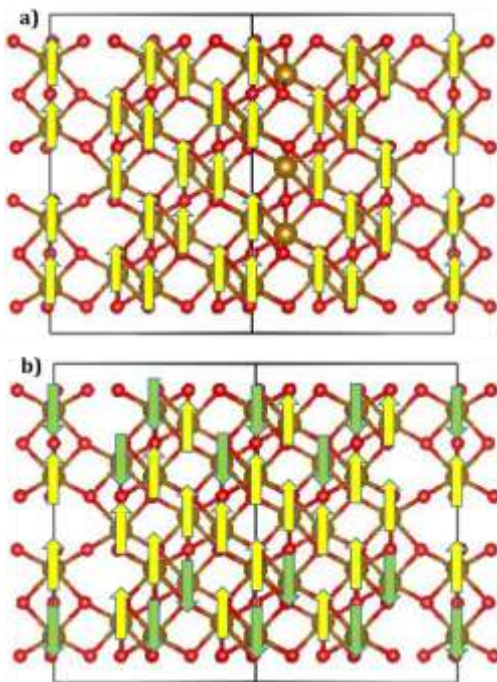


Figura 7. Estados magnéticos en el modelo de supercelda 2x2x1 de la α -Fe₂O₃: (a) FM y (b) AF-+-.

De igual manera, la distribución de los momentos magnéticos en el modelo de supercelda 2x2x1 se mantiene respecto al modelo de la superficie de la celda hexagonal (Figura 6c). Por lo cual se puede asegurar que, a menos que se quiera modelar fenómenos de superficie, la respuesta del modelo de superficie de la celda hexagonal será el mismo que el modelo de supercelda 2x2x1.

Conclusiones

Se ha mostrado el proceso estándar a seguir para analizar con base en la DFT el estado magnético de un material (hematita) en diversos modelos del sistema (celda unitaria o superficie).

Independientemente del modelo de hematita considerado (celda romboédrica, superficie hexagonal o modelo de supercelda 2x2x1) el estado magnético más estable que presenta el sistema es el AF-+-.

El estado magnético AF-+- es el más estable debido a que es el que presenta conjugación de espines en los átomos de Fe cuando estos son del tipo A (distancias cortas) y espines desapareados cuando estos son del tipo B (Fe a distancias largas).

Dentro de la aproximación UTF, el número de capas mínimas para analizar la hematita es de 9, sin embargo, para analizar el estado magnético el mínimo es de 16.

Referencias

- Hohenberg P., Kohn W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136, B864-B871.
- Jain A., Shin Y., Persson K.A. (2016). Computational predictions of energy materials using density functional theory. *Nature Reviews Materials*, 1, 15004, 1-13.
- Kohn W., Sham L. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* 140, A1133-A1138.
- Koichi M., Fujio I. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Cryst.* 44, 1272-1276.
- Lodvert T.P., et al, (2020). The oxygen evolution reaction in hematite - Carbon nanotube composites: Insights from density functional theory, *Computational Condensed Matter* 24, e00496, 1-8.
- Meng Y. et al., (2016). When Density Functional Approximations Meet Iron Oxides, *J. Chem. Theory Comput.* 12, 5132-5144.
- Nelson Y.D. et al., (2014). A Density Functional Theory Study of the Adsorption of Benzene on Hematite (α -Fe₂O₃) Surfaces, *Minerals* 4, 89-115.
- Pauling L., Hendricks S.B. (1925). The crystal structures of hematite and corundum. *J. Am. Chem. Soc.* 47, 781-790.

Perdew J.P. et al., (1996). Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868.

Platas-Iglesias C. et al. (2011). Applications of density functional theory (DFT) to investigate the structural, spectroscopic and magnetic properties of lanthanide (III) complexes. *Current Inorganic Chemistry*, 1, 91-116.

Poblet J.M. et al. (2003). Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates. *Chem. Soc. Rev.*, 32, 297-308.

Rollman G. et al., (2004). First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite, *Phys. Rev. B* 69, 165107,1-12.

The Nobel fFundation (1998). Consulta el 16 de julio de 2021. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/>

UAM-I (2021). Plan de Estudios, Química. Consultado el 16 de julio del 2021. http://www.uam.mx/licenciaturas/pdfs/29_7b_Licenciatura_en_Quimica_IZT.pdf

UDG (2021). Plan de Estudios, Química. Consultado el 16 de julio del 2021. <http://guiadecarreras.udg.mx/licenciatura-en-quimica/#tabla3>

UNAM (2021). Plan de Estudios, Química. Consultado el 16 de julio del 2021. <http://oferta.unam.mx/plan-estudios/quim-fquimica-planestudios13.pdf>

VASP Software (2021). Consultado el 16 de julio del 2021. <https://www.vasp.at/>

VESTA Software (2016), Consultado el 14 de Julio del 2021. <https://jp-minerals.org/vesta/en/>

Zachary D.P., Henkelman G. (2011). Hybrid density functional theory band structure engineering in hematite, *J. Chem. Phys.* 134, 224706, 1-9.

Zhao P. et al., (2017). Electronic and magnetic properties of Re-doped single-layer MoS₂: a DFT study, *Computational Materials*, 128, 287-293.