

ZnFe₂O₄. Estructura magnética, parámetros hiperfinos y respuesta ferromagnética.

Un modelo de primeros principios

**J. Melo Quintero¹, K. Salcedo¹, S. Stewart¹, C. Rodriguez Torres¹,
L. Errico^{1,2}**

¹Departamento de Física e Instituto de Física La Plata (IFLP, CCT La Plata, CONICET-UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CC 67, 1900 La Plata, Argentina.

²Universidad Nacional del Noroeste de la Pcia. de Bueno Aires(UNNOBA), Monteagudo 2772, (2700) Pergamino, Argentina.



Introducción

Study of the relation between oxygen vacancies and ferromagnetism in Fe-doped TiO₂ nano-powders

A. Mudarra Navarro et al., Journal of Applied Physics 115 (22), 223908 (2014).

Study of the relation between oxygen vacancies and ferromagnetism in Fe-doped TiO₂ nano-powders

Azucena M. Mudarra Navarro,¹ Claudia E. Rodríguez Torres,^{1,a)} Vitaliy Bilovol,² A. Fabiana Cabrera,¹ L. A. Errico,^{1,3} and M. Weissmann⁴

¹Departamento de Física – Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Instituto de Física La Plata, CCT-La Plata, CONICET, CC 67, 1900 La Plata, Argentina

²Laboratorio de Sólidos Amorfos, INTECIN-CONICET, Facultad de Ingeniería, UBA, Av. Paseo Colón 850, Buenos Aires C1063ACV, Argentina

³Universidad Nacional del Noroeste de la Pcia. de Buenos Aires (UNNOBA), Monteagudo 2772, Pergamino, CP 2700 Buenos Aires, Argentina

⁴Depto. de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires, Argentina

(Received 6 January 2014; accepted 2 June 2014; published online 11 June 2014)

In this work, we present an experimental and theoretical study of structural and magnetic properties of Fe doped rutile TiO₂ nanopowders. We show that Fe-doping induces the formation of oxygen vacancies in the first-sphere coordination of iron ions, which are in +2 and +3 oxidation states. We found that Fe ions form dimers that share one oxygen vacancy in the case of Fe³⁺ and two oxygen vacancies in the case of Fe²⁺. The saturation magnetization is almost independent of iron concentration and slightly increases with the relative fraction of Fe²⁺. *Ab initio* calculations show that two Fe ions sharing an oxygen vacancy are coupled ferromagnetically, forming a bound magnetic polaron (BMP), but two neighbor BMPs are aligned antiparallel to each other. Extra electron doping plays a fundamental role mediating the magnetic coupling between the ferromagnetic entities: carriers, possibly concentrated at grain boundaries, mediate between the BMP to produce ferromagnetic alignment. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4883183>]

THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY C

Article

pubs.acs.org/JPC

Ab Initio Study of the Ferromagnetic Response, Local Structure, and Hyperfine Properties of Fe-Doped SnO₂

A. M. Mudarra Navarro,^{*,†} C. E. Rodríguez Torres,[†] A. F. Cabrera,[†] M. Weissmann,[‡] K. Nomura,[§] and L. A. Errico^{†,||}

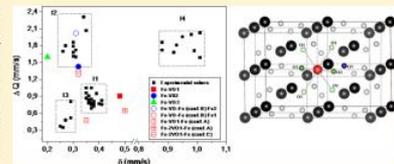
^{*}Departamento de Física – Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Instituto de Física La Plata, CCT-La Plata, CONICET, CC 67, 1900 La Plata, Argentina

[†]Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires, Argentina

[‡]School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

[§]Universidad Nacional del Noroeste de la Pcia. de Buenos Aires (UNNOBA), Monteagudo 2772, Pergamino, CP 2700 Buenos Aires, Argentina

ABSTRACT: We present here an *ab initio* study of the structural, magnetic, and hyperfine properties of Fe-doped rutile SnO₂ for different concentrations and distributions of the Fe atoms and oxygen vacancies in the SnO₂ host. The calculated results are compared with experimental ones obtained by Mössbauer spectroscopy and X-ray absorption techniques. This comparison enables us to characterize the local structure around Fe atoms and to identify the different hyperfine interactions that are observed in samples prepared by different methods. It is concluded that oxygen vacancies are fundamental for the ferromagnetic response of Fe-doped SnO₂. The *ab initio* calculations show that two Fe ions sharing an oxygen vacancy are coupled ferromagnetically, forming a bound magnetic polaron (BMP), and that two neighbor BMPs are aligned antiparallel to each other. Electron doping plays a fundamental role mediating the magnetic coupling between the BMP inducing ferromagnetic alignment between the BMPs.



Ab Initio Study of the Ferromagnetic Response, Local Structure, and Hyperfine Properties of Fe-Doped SnO₂

A. Mudarra Navarro et al., The Journal of Physical Chemistry C 119 (10), 5596-5603 (2015).

Introducción

Dentro del conjunto de materiales que han sido estudiados para su posible aplicación en espintrónica, los óxidos tipo espinela aparecen como una alternativa muy interesante.

la ferrita (ZnFe_2O_4) puede presentar carácter semimetálico, siendo un conductor transparente en el rango del visible o un aislador ferrimagnético.

Dependiendo de las condiciones de la muestra, las propiedades electrónicas y magnéticas del material pueden cambiarse, de forma tal de producir un sistema aislador o conductor o incrementar el momento magnético o favorecer el alineamiento ferromagnético

Esto hace que la ferrita sea un sistema de gran interés en el marco del diseño y fabricación de estructuras multicapas capaces de generar y conducir corrientes con polarización de espín.

Introducción

Más allá de los estudios realizados, la configuración de espín de las ferritas es incierta. Dado que los óxidos tipo espinela son ferrimagnetos con dos subredes, el momento magnético depende fuertemente de defectos estructurales.

Recientemente, se ha sugerido que vacancias de oxígeno pueden ser responsables de la alta magnetización de saturación observada a temperatura ambiente en películas delgadas de ZnFe_2O_4 .

Creemos que es necesario atacar el problema del ferromagnetismo en este sistema mediante una combinación de técnicas experimentales que brinden información complementaria entre sí y modelos teóricos realistas.

ZFO. Sistema en estudio.

ZnFe_2O_4 . Grupo espacial $fd3m$ (No 227).

Dos sitios estructurales:

Sitios tetrahédricos (A), ocupados por Zn^{2+} .

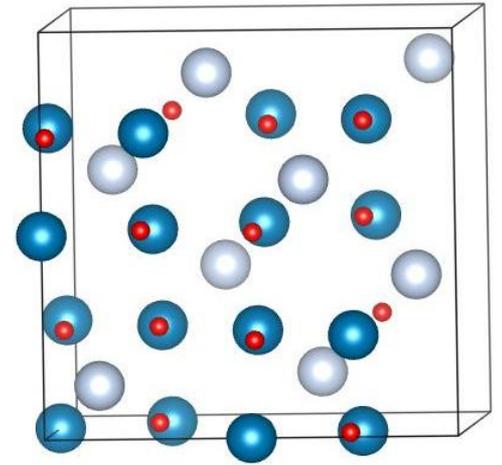
Sitios octahédricos ocupados por Fe^{3+} (espinela normal).

La posición de los O queda determinada por un parámetro u .

A partir de la minimización de la estructura hemos obtenido

$$\begin{aligned} a &= 8.50 \text{ \AA}, \\ u &= 0.260, \end{aligned}$$

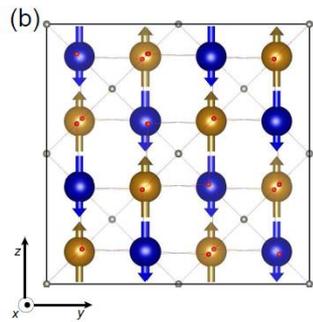
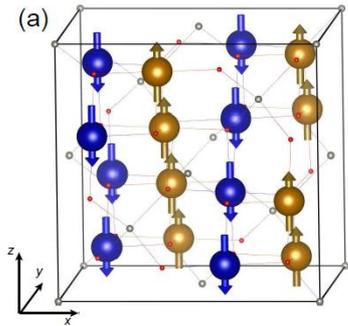
en excelente acuerdo con el resultado experimental ($a = 8.52 \text{ \AA}$, $u = 0.258$).



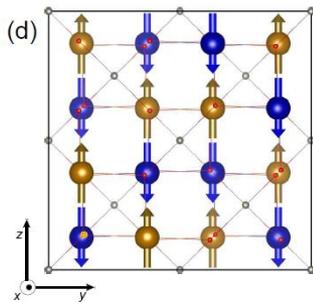
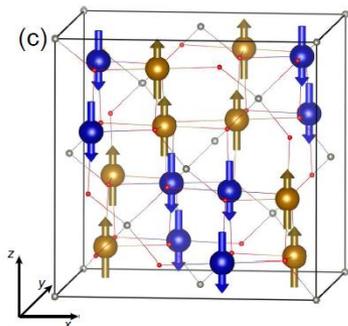
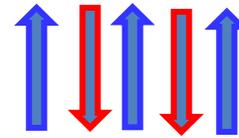
ZFO. Sistema en estudio.

ZnFe_2O_4 es antiferromagnético ($T_N = 10.5 \text{ K}$)

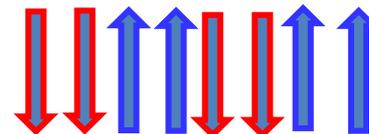
El tipo de ordenamiento antiferromagnético está aún en discusión.



Ordenamiento antiferromagnético 1



Ordenamiento antiferromagnético 2
(clusters de dos Fe alineados ferromagnéticamente rodeados por clusters similares pero de signo opuesto. La simetría de este ordenamiento es menor a la simetría cristalina).

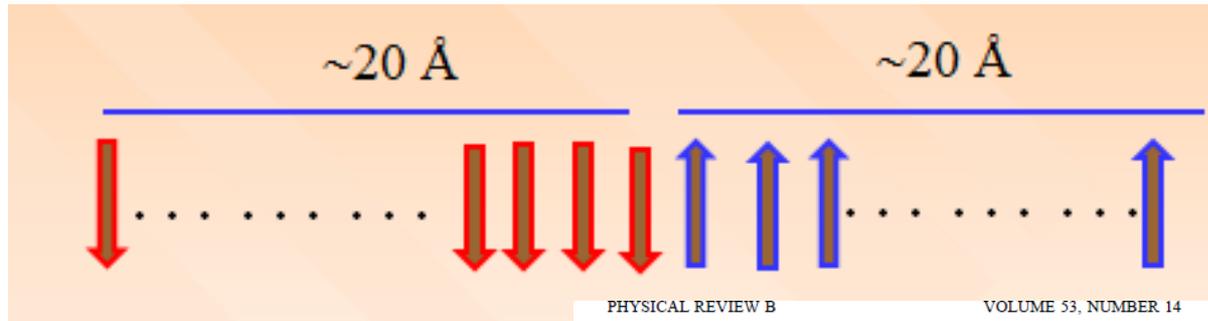


Ordenamiento magnético de mínima energía.

ZFO. Sistema en estudio.

Montecarlo clásico (mas de 20000 átomos):

El tipo de ordenamiento antiferromagnético está aún en discusión.



Experimentos de difracción de neutrones: dos componentes magneticas, una de largo y otra de corto alcance a temperaturas mayores que T_N .

Magnetic properties of the ZnFe_2O_4 spinel

W. Schiessl, W. Potzel, H. Karzel, M. Steiner, and G. M. Kalvius
Physik-Department E15, Technische Universität München, D-85747 Garching, Germany

A. Martin
Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität Jena, D-07743 Jena, Germany

M. K. Krause
Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Universität Leipzig, D-04103 Leipzig, Germany

I. Halevy and J. Gal
Ben-Gurion University and Nuclear Research Center, Negev, 84190 Beer-Sheva, Israel

W. Schäfer and G. Will
Mineralogisches Institut der Universität Bonn, D-53115 Bonn, Germany and Forschungszentrum (KFA) Jülich, D-52425 Jülich, Germany

M. Hillberg
Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik, Technische Universität Braunschweig, D-38106 Braunschweig, Germany

R. Wäppling
Institute of Physics, Uppsala University, S-75121 Uppsala, Sweden
(Received 13 July 1995)

Using neutron diffraction (ND), muon-spin rotation/relaxation (μSR), and ^{57}Fe and ^{67}Zn Mössbauer spectroscopy (MS) we investigated magnetic properties of the normal spinel ZnFe_2O_4 . Inversion is below limits of detection in samples which were slowly cooled from 1200 °C to room temperature. Below $T_N=10.5$ K the spinel exhibits long-range antiferromagnetic order (LRO). However, already at temperatures of about $T \approx 10T_N$ a short-range antiferromagnetic order (SRO) develops which extends through $\approx 70\%$ of the sample volume just above T_N . Below T_N antiferromagnetic SRO and LRO coexist. At 4.2 K still $\approx 20\%$ of the sample are short-range ordered. The regions exhibiting SRO are very small (≈ 3 nm). Their fluctuation rates as estimated from μSR are in the GHz range. For this reason the SRO above T_N remains hidden in MS and is only seen in ND and μSR with their more appropriate time windows. Although the physical origin of the SRO remains an enigma, our experiments show that it is not caused by partial inversion but rather is an intrinsic property of ZnFe_2O_4 . Modern *ab initio* cluster calculations successfully describe the magnetic hyperfine field as well as the electric field gradient tensor at the Fe site as seen by MS.

Método y estrategia de cálculo.

implementación Wien2k del método FP-APW+lo. Los cálculos se realizaron con las aproximaciones GGA y GGA+U.

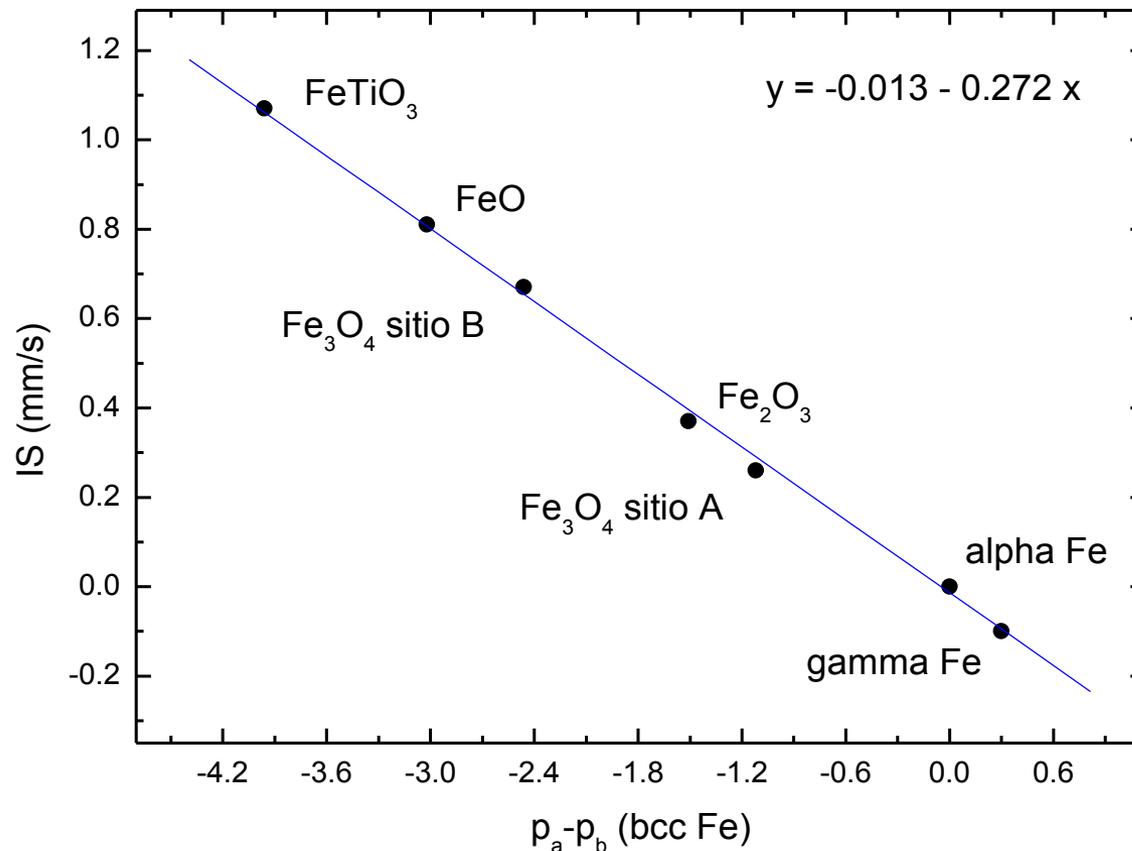
R_{KMAX} : 6-7
100 puntos K.

Valor de U ? Estudio de sistemas Fe-O (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeTi₂O₄) en función de U buscando reproducir parámetros hiperfinos y momentos magnéticos.

Parámetros hiperfinos.

El "isomer shift" de una dada transición nuclear viene dado por:

$$IS = \alpha (\psi_a(0) - \psi_s(0))$$



Parámetros hiperfinos.

Quadrupole splitting: interacción entre el momento cuadrupolar nuclear con el EFG originado en la distribución de carga en el entorno del núcleo. Para el caso del ^{57}Fe :

$$\Delta Q = \frac{eQ}{2} V_{ZZ} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j}$$

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$$

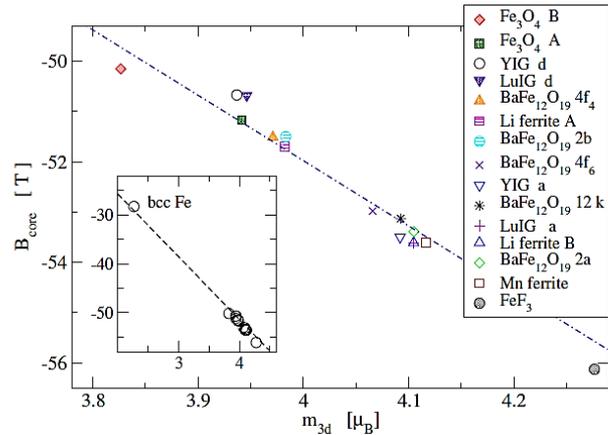
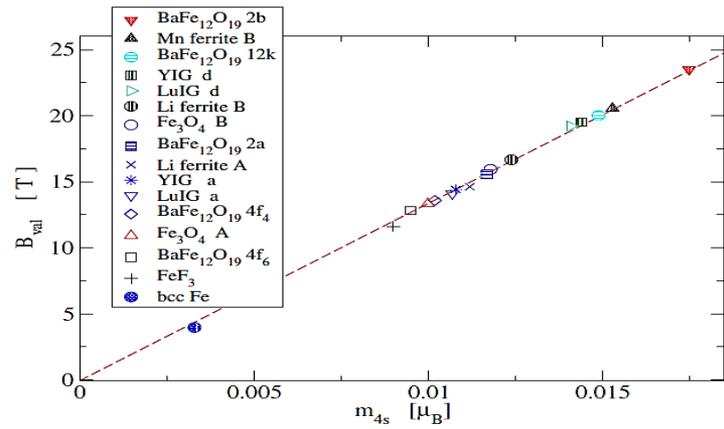
$$|V_{XX}| < |V_{YY}| < |V_{ZZ}|$$

$$\varepsilon = \frac{eQ}{8} V_{ZZ} (3 \cos^2(\Theta) - 1)$$

Parámetros hiperfinos.

Campo hiperfino: Severa subestimación. Cálculo de B_{HF} a partir del modelo de P. Novák, y V. Chlan (Phys. Rev. B 81, 174412, 2010).

Compound, site	B_{iso}^{exp}	B_{iso}^{calc}	$B_{iso}^{(1)calc}$	B_{iso}^{WIEN2k}
bcc Fe	-33.90	-37.99		-30.65
YIG <i>a</i>	55.25	53.86	54.52	38.41
YIG <i>d</i>	-47.35	-47.88	-47.15	-30.44
LuIG <i>a</i>	54.61	54.34	55.04	39.03
LuIG <i>d</i>	-46.74	-48.45	-47.82	-30.87
Li-ferrite <i>B</i>	-51.07	-52.48	-52.56	-36.19
Li-ferrite <i>A</i>	51.94	51.90	52.37	36.22
Mn-ferrite <i>B</i>	-51.07	-49.96	-49.10	-32.41
BaFe ₁₂ O ₁₉ <i>2a</i>	-54.68	-53.36	-53.72	-37.28
<i>2b</i>	-42.64	-45.63	-43.89	-27.25
<i>4f₄</i>	52.77	52.42	53.14	37.15
<i>4f₆</i>	55.40	54.79	55.85	39.58
<i>12k</i>	-50.83	-50.03	-49.29	-32.53
FeF ₃	-61.81	-58.88	-60.34	-44.22
Fe ₃ O ₄ <i>A</i>	50.77	51.94	52.70	33.46
<i>B</i>	-48.29	-47.90	-47.93	-32.04
bcc Fe	-33.90	-37.00		-30.65

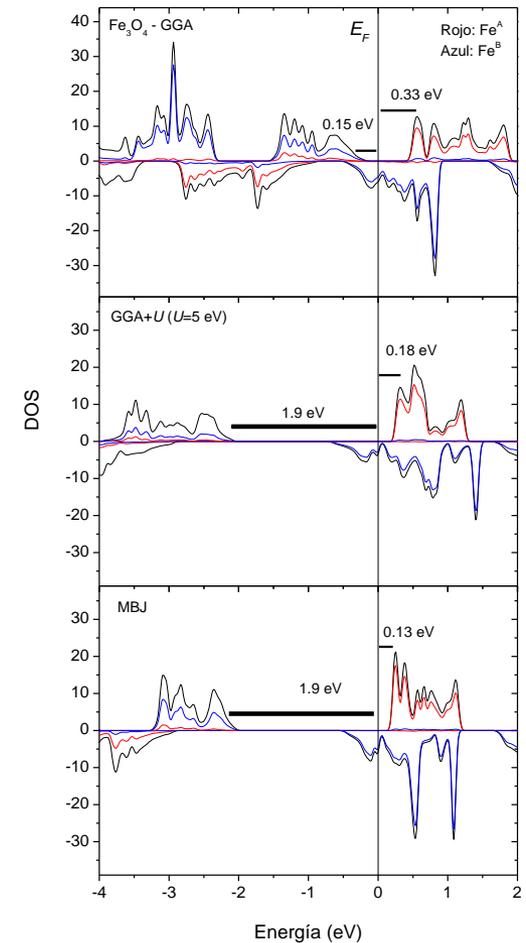


$$B_{hf} = a\mu^d + b\mu^s$$

Determinación de U .

Fe_3O_4 ($U = 5.0$ eV).

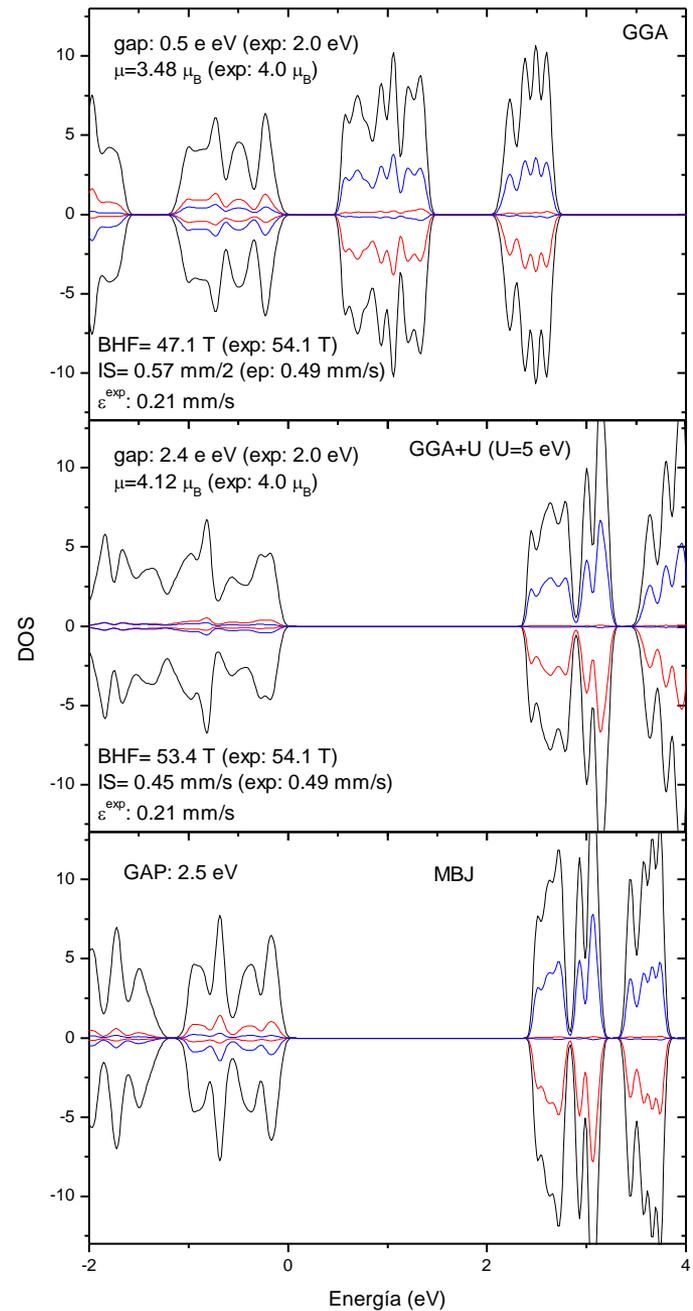
	GGA	GGA+ U	Mössbauer, parámetros hiperfinos RT experimentales
QS	0.00 (sitio A) 0.52 (sitio B)	0.00 (sitio A) 1.03 mm/s (sitio B)	- -
IS	0.46 mm/s (sitio A) 0.73 mm/s (sitio B)	0.29 mm/s (sitio A) 0.64 mm/s (sitio B)	0.26 mm/s 0.67 mm/s
B_{HF}	-46.1 T (sitio A) 70.5 T (sitio B)	-55.0 T (sitio A) 50.1 T (sitio B)	49.0 T 46.0 T



Determinación de U .

Fe_2O_3 .

Nos quedamos con $U = 5.0 \text{ eV}$



Resultados. ZFO prístina.

Ordenamiento magnético.

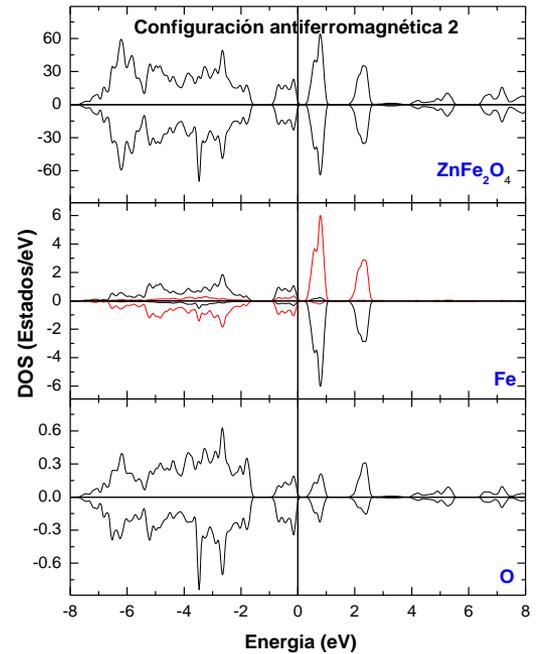
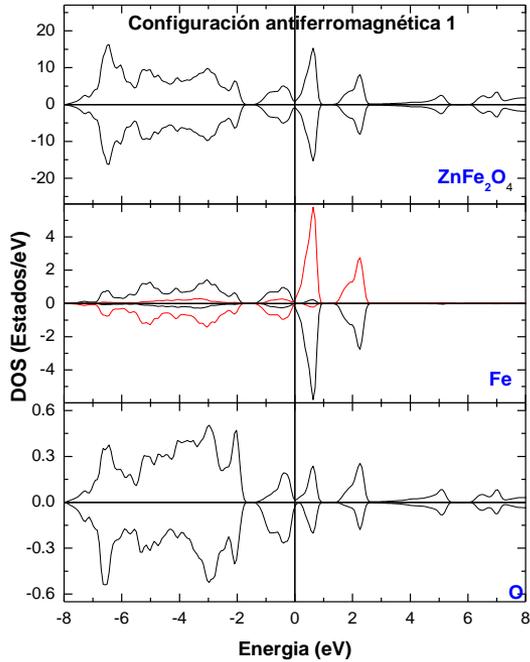
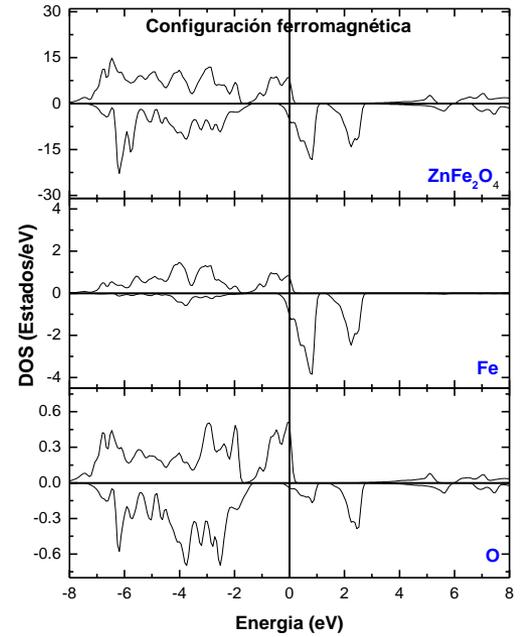
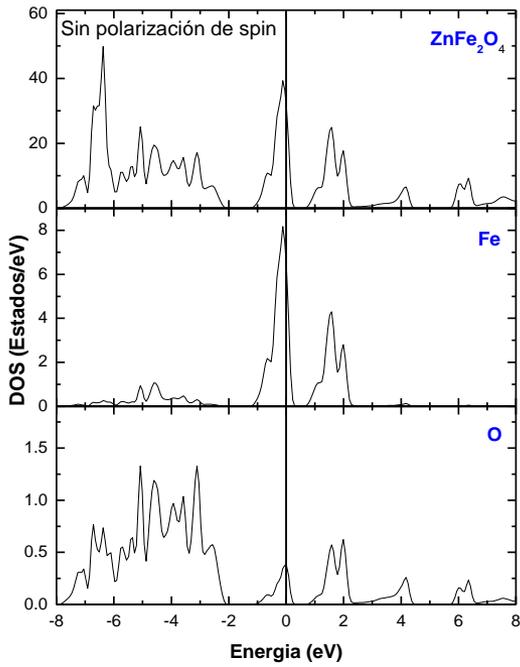
Energía (eV/fórmula unidad) para cada uno de los ordenamientos magnéticos. La energía está referida a la del sistema sin polarización de espín.

Ordenamiento magnético	GGA	GGA+U U=1.0 eV	GGA+U U=3.5 eV	GGA+U U=6.0 eV
Sin polarización de espín (SPS)	0	0	0	0
Ferromagnético (FM)	-0.56	-1.51	-4.07	-6.29
<u>Antiferromagnético 1 (AFM1)</u>	-0.81	-1.69	-4.12	-6.31
<u>Antiferromagnético 2 (AFM2)</u>	-0.83	-1.71	-4.14	-6.32

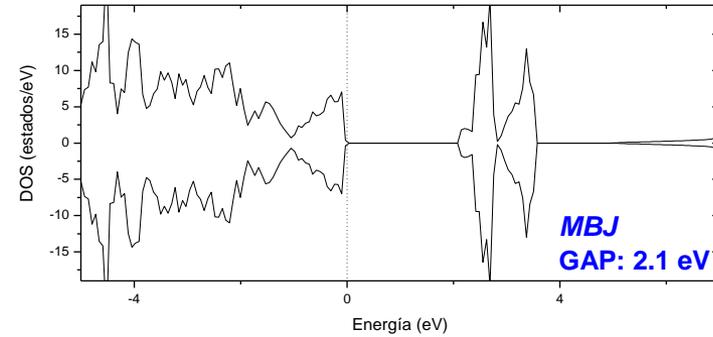
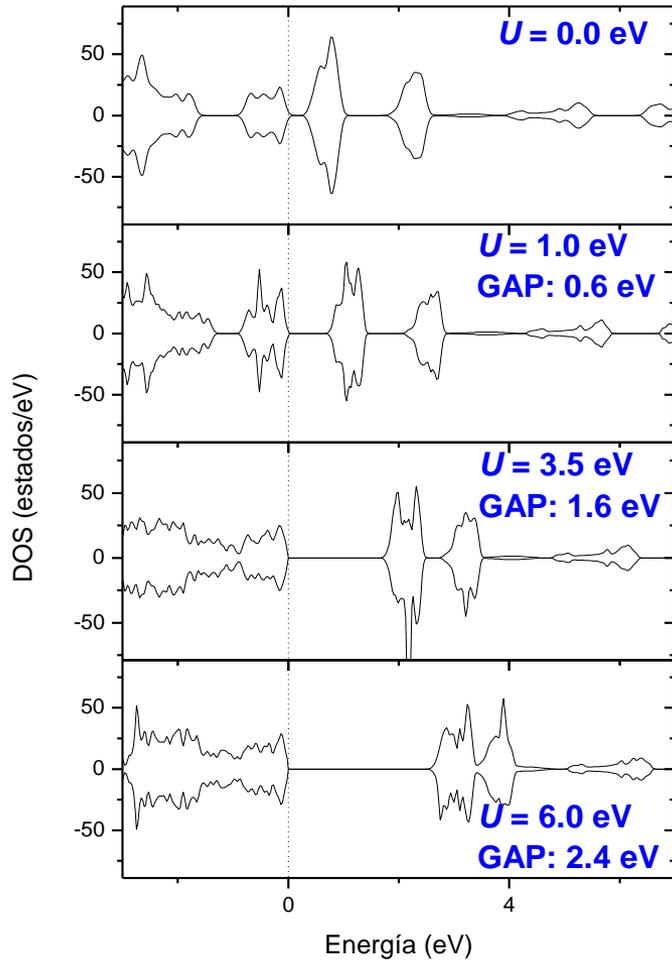
Independientemente del modelo,
el ordenamiento magnético estable es el antiferromagnético 2.

$E^{AF2} - E^{AF1} = 20 \text{ meV/fórmula unidad}$ en todos los casos.

Estructura electrónica.



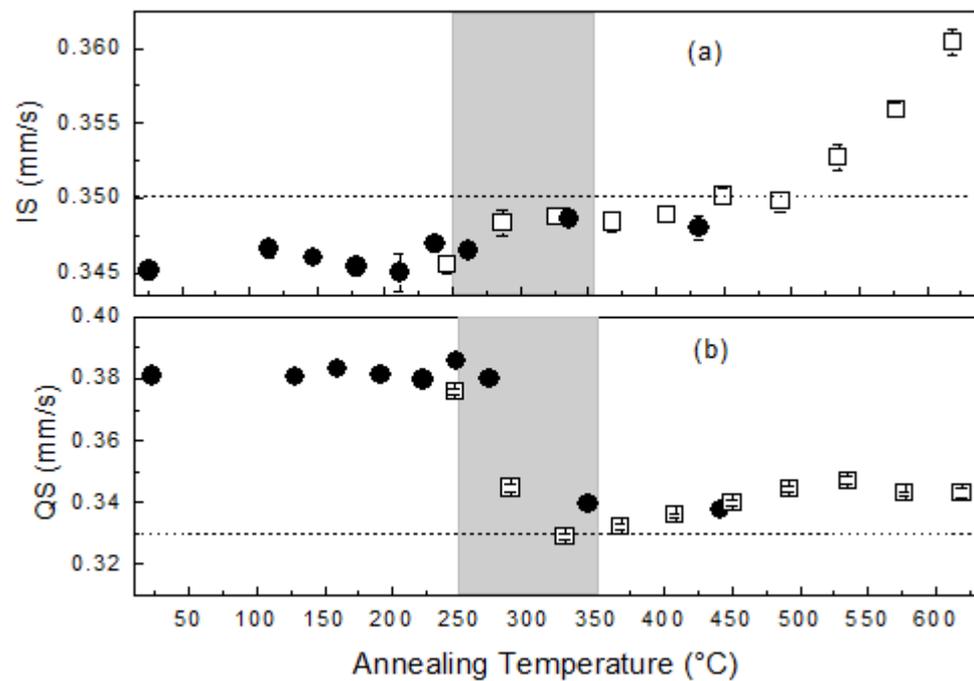
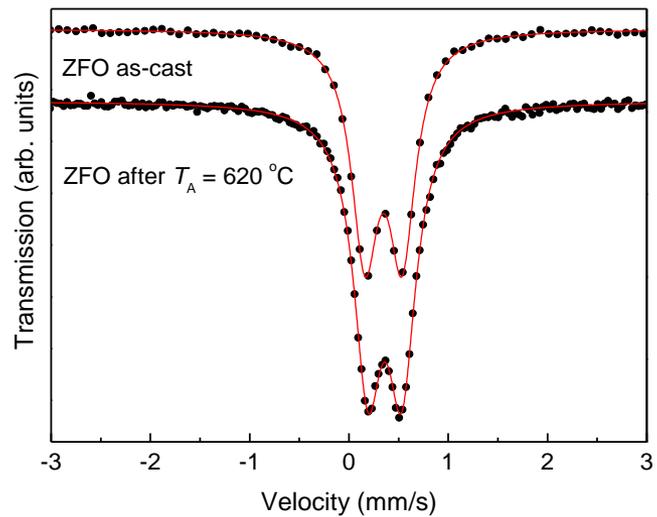
Estructura electrónica.



El gap experimental reportado es 1.9 eV,
Buen acuerdo para MBJ y para valores
de $U = 5.0$ eV.

Recopilación de parámetros hiperfinos experimentales reportados (algunos)

Muestra	Grado de invers.	T (K)	B_{hf} (T)	IS (mm/s)	QS or ϵ (mm/s)	Sitio	Ref.
ZFO pristina (bulk)	0	300 K	-	0.350(6)	0.333(1)		B. J. Evans et al, J. Chem. Phys. 55, 11, 1971
ZFO pristina (bulk)	0	300 K 4.2 K	- 50.57 (2) 49.66 (18)	0.331(2) 0.341 (5)	0.3240(3) 0.020(3) 0.059(7)	B en LMO B en SMO	W. Schiessl et al, Phys.Rev. B 53, 9143, 1996
Nanopartículas (7 nm)		4.2	49.7 (6) 52.3 (8)	0.25 (3) 0.36 (4)	0 0	A B	E. Lima et al, J. Ap. Phys. 108, 103919, 2010
(Mn, Zn) Nanopartículas	0.55	4.2	48.91(2) 49.37(7)	0.262(1) 0.369(5)		A B	Isfahani et al . Iranian J. of Phys. Res., 12 (3) 2012.
Nanopartículas	0.04 0.144 0.164	300 K		0.32 0.32 0.32	0.38 0.41 0.44		M. Niyafar et al. J. of Mag.19(2), 101, 2014
Nanopartículas (10 nm)	Alto	300 K 4.2 K	- 50.5 51.1 48.0	0.32 0.32 0.34 0.35	0.49	A B B	B. J. Evans et al, J. Chem. Phys. 55, 11, 1971
Nanopartículas (6 nm)		300 K 4.2 K	- 47.8(2) 50.7(2)	0.34 0.23(1) 0.21(1)	0.47 0.051 (1) 0.01(1)	A B	S. Stewart, et al, Physica B 389, 155, 2007
Nanopartículas (13 nm, ball milling)		300 K 4.2 K	- 50.1(2) 51.8(2)	0.34 0.19(1) 0.21(1)	0.81 0.08(1) 0.04(1)	A B	



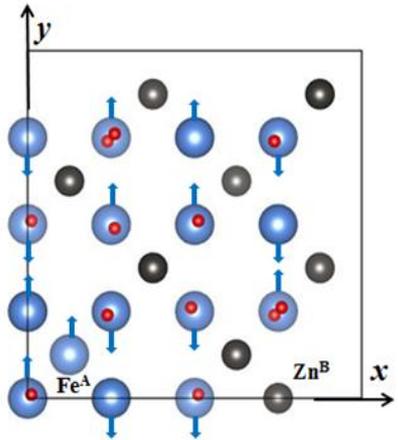
Sistema	Sitio Fe	μ (μ_B)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)
ZFO <u>Ferromagnética</u>	B	4.2	0.39	0.19	46.7
ZFO Normal (Antiferromagnética)	B	4.2	0.38	0.25	51.4

Muestra	Grado de invers.	T (K)	B_{hf} (T)	IS (mm/s)	QS or ϵ (mm/s)	Sitio	Ref.
ZFO pristina (bulk)	0	300 K	-	0.350(6)	0.333(1)		B. J. Evans et al, J. Chem. Phys. 55, 11, 1971
ZFO pristina (bulk)	0	300 K 4.2 K	- 50.57 (2) 49.66 (18)	0.331(2) 0.341 (5)	0.3240(3) 0.020(3) 0.059(7)	B en LMO B en SMO	W. Schiessl et al, Phys.Rev. B 53, 9143, 1996

Las predicciones *ab initio* para estas dos estructuras magnéticas están en muy buen acuerdo con los resultados obtenidos en experimentos de EM a $T < T_N$, avalando la idea de un orden de corto alcance (ferromagnético) y un orden antiferromagnético de largo alcance. Los resultados para el caso antiferromagnético están en muy buen acuerdo con los resultados a 300 K.

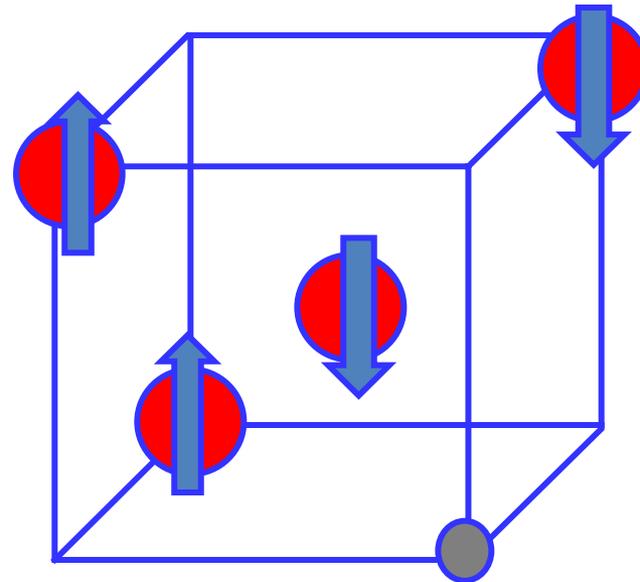
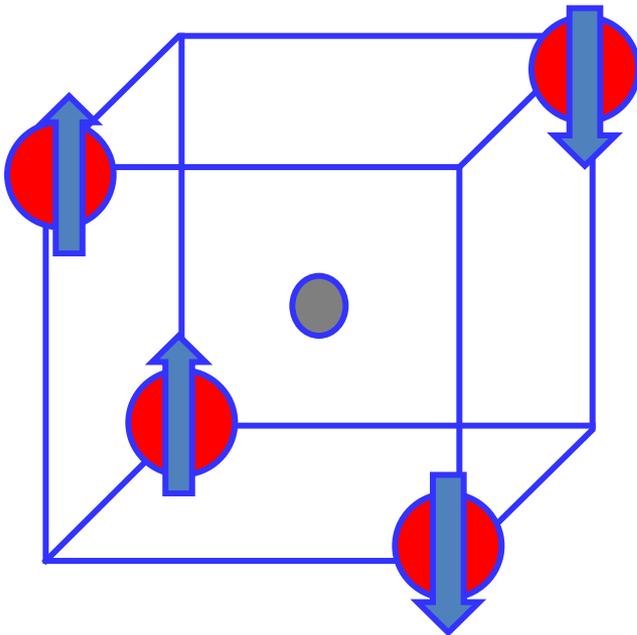


El rol de los defectos. Inversión.

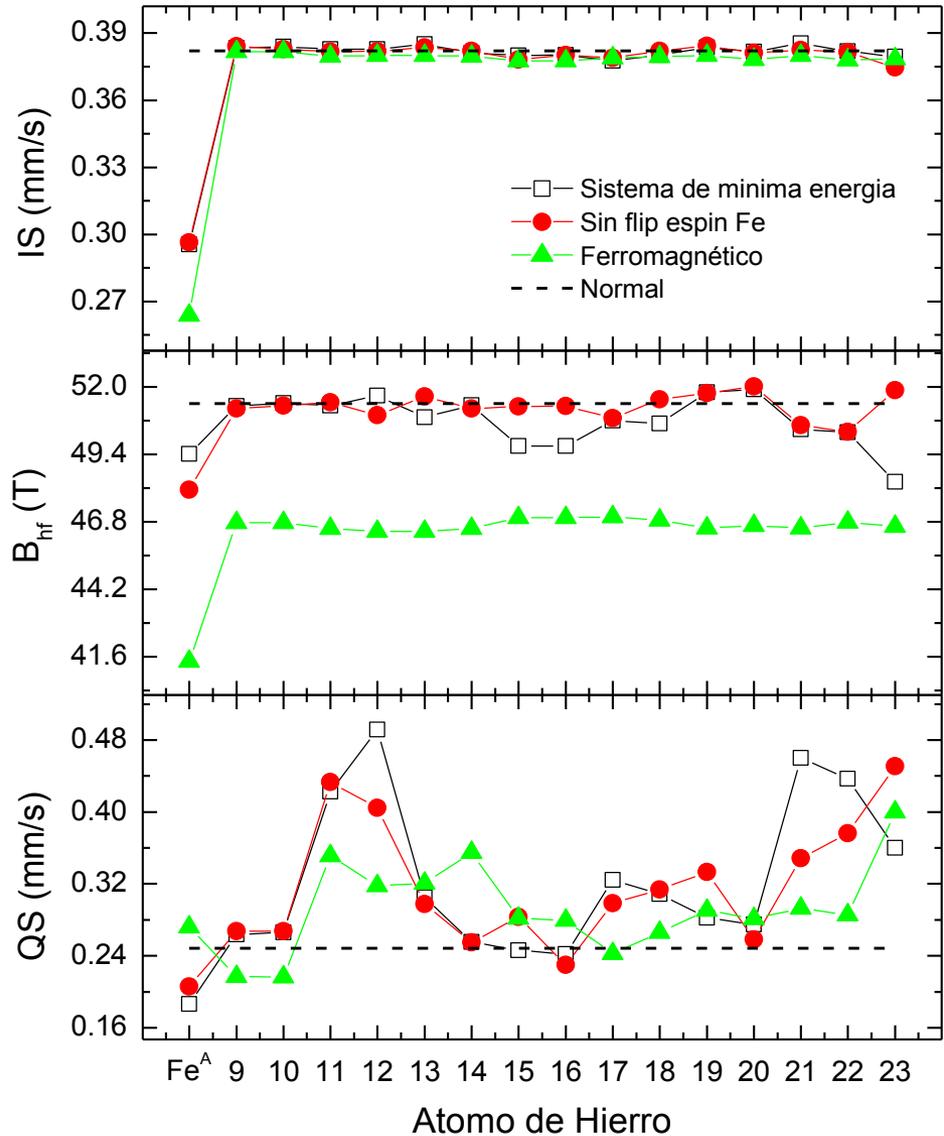
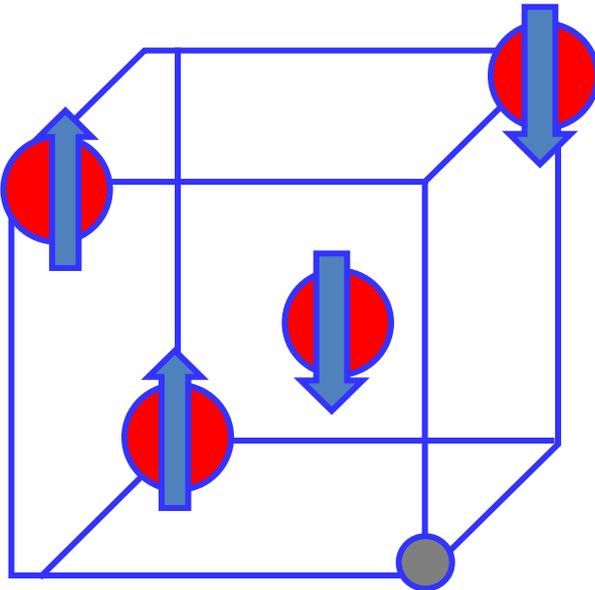
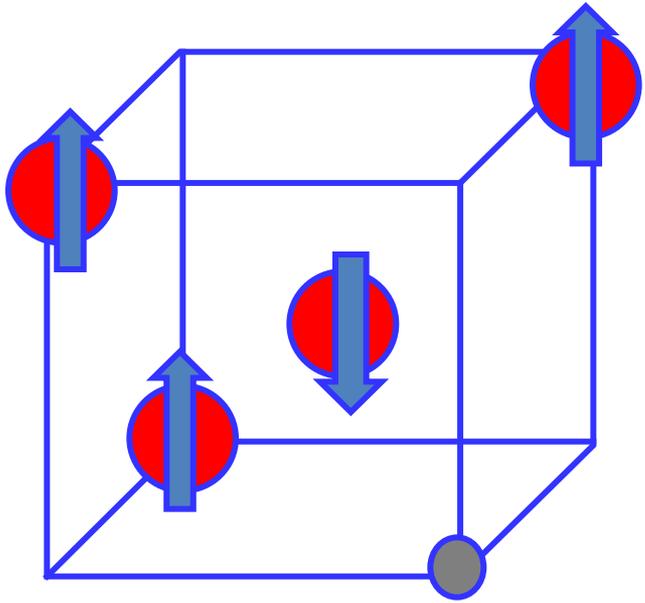


El Zn en sitio B no se polariza.

El Fe en sitio A conserva la misma orientación de espín y el mismo momento magnético (sistema antiferromagnético).

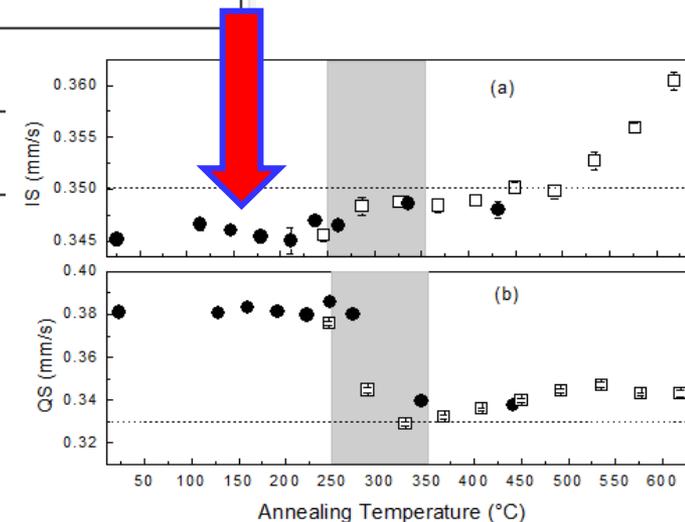


El sistema de mínima energía corresponde al arreglo donde se ha *flipado* el espín de un Fe vecino al Fe^A. Las líneas indican los resultados para ZFO prístino.

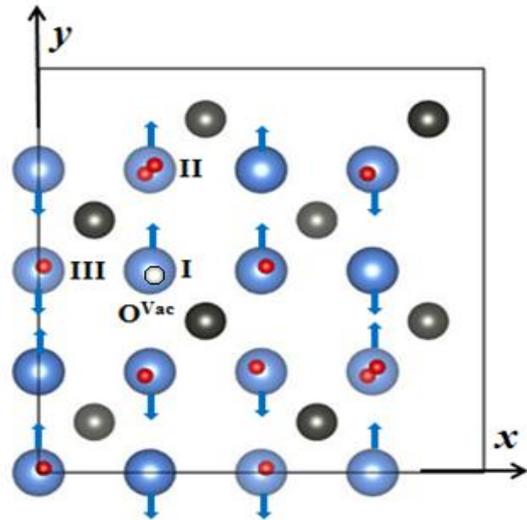


El efecto de la inversión es reducir el valor del IS promedio e incrementar el QS con respecto a ZFO prístina.
 Este resultado es independiente del grado de inversión y está en acuerdo con los datos experimentales.

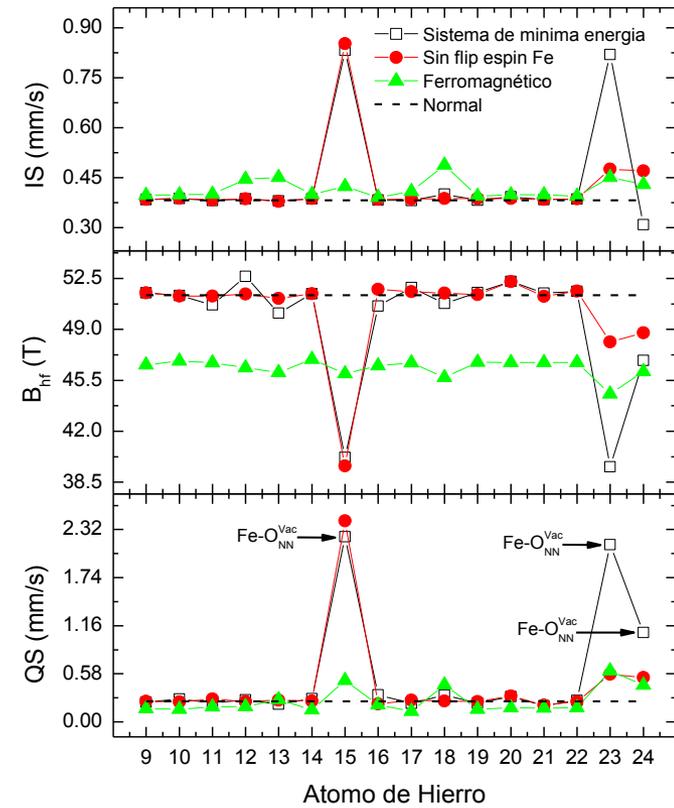
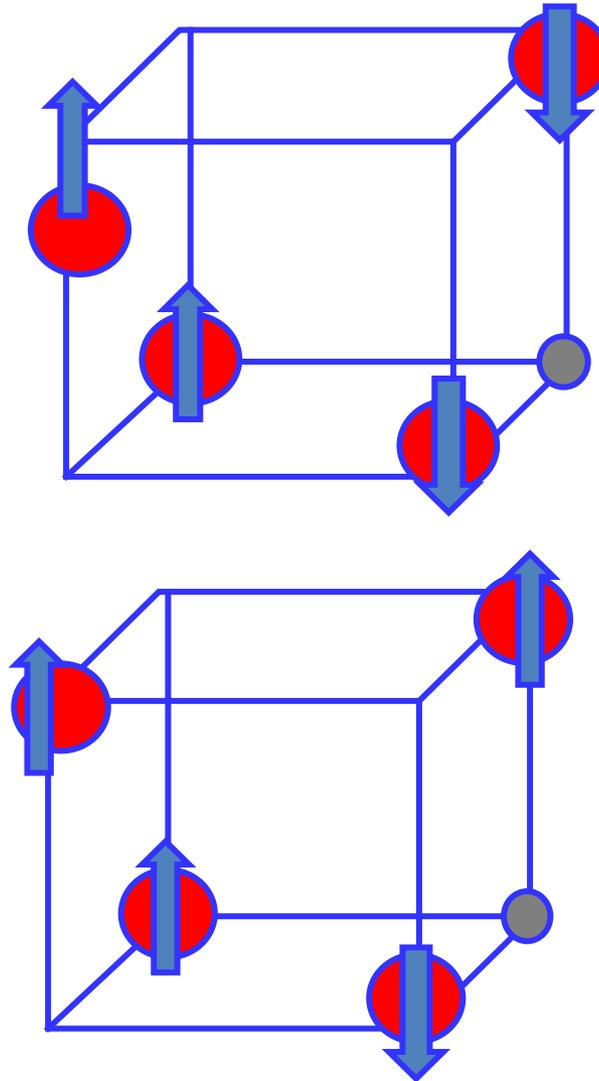
<u>System</u>	<u>Fe at site</u>	<u>IS(mm/s)</u>	<u>QS (mm/s)</u>
<u>ZFO</u> <u>Experimental values at 300 K[20]</u>	<u>B</u>	<u>0.350₆</u>	<u>0.333₁</u>
Normal	B	0.38	0.25
<u>ZFO+cation inversion</u>	A	0.30	0.19
	B (<u>average value</u>)	0.38	0.33



El rol de los defectos. Vacancias.

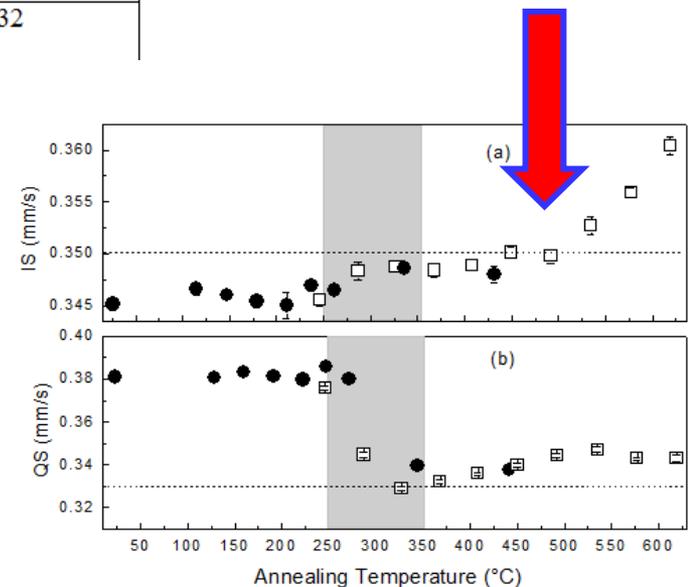


El sistema de mínima energía corresponde al arreglo donde se ha *flipado* el espín de un Fe vecino a la vacancia.



El efecto de las vacancias de oxígeno en los parámetros hiperfinos es incrementar el IS y el QS con respecto a ZFO prístina.

<u>System</u>	<u>Fe at site</u>	<u>IS(mm/s)</u>	<u>QS (mm/s)</u>
ZFO <u>Experimental values at 300 K[20]</u>	B	0.350 ₆	0.333 ₁
Normal	B	0.38	0.25
<u>ZFO+cation inversion</u>	A	0.30	0.19
	B <u>(average value)</u>	0.38	0.33
ZFO + one oxygen vacancy	B ₁ (<u>near O vacancy</u>)	0.83	2.20
	B ₂ (<u>far O vacancy</u>)	0.38	0.32

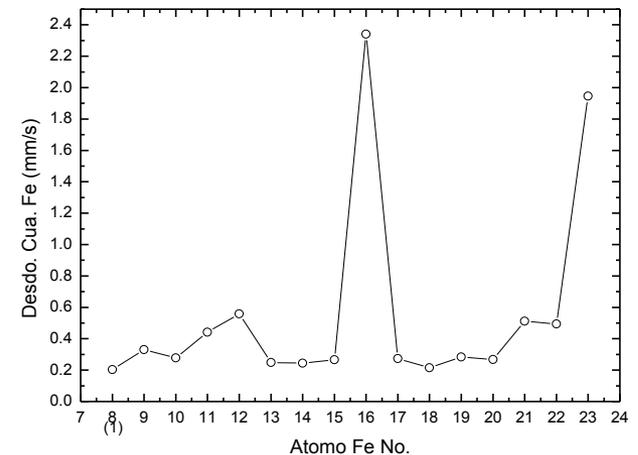
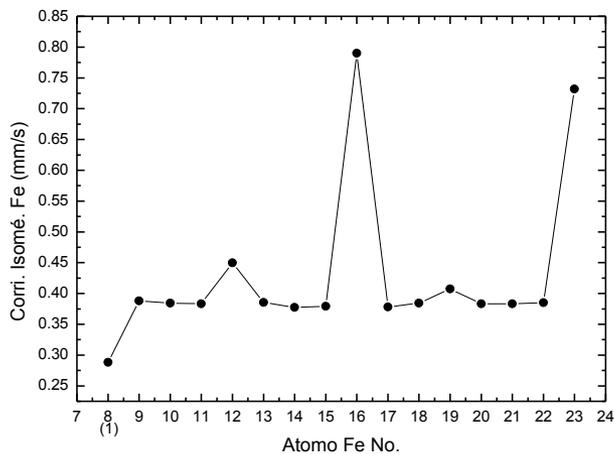


El rol de los defectos. Vacancias+inversión.

Punto importante: localización de la vacancia con respecto a la inversión.

Dist. Fe-ONN (Å)	Dist. Zn-ONN (Å)
1.90	2.08
1.92	2.09
1.92	2.11
1.93	2.13
3.48	2.14
3.48	2.18
3.59	

Mínima energía: vacancia cerca del Zn pero lejos del Fe.



Unas palabras sobre el ferromagnetismo.

Prísitina	Ferro	-74256.707
	Anti	-74256.879
	Flip 1 Fe	-74256.832
1 vac	Ferro	-74106.425
	Anti	-74106.530
	Flip 1 Fe	-74106.531
Inversión	Ferro	-74256.662
	Anti	-74256.872
	Flip 1 Fe	-74256.870
Inversión+vacancia	Ferro	-74106.394
	Anti	-74106.541
	Flip 1 Fe	-74106.538

Tanto la inversión como las vacancias disminuyen la diferencia de energía entre las fases antiferromagnéticas y ferromagnéticas y el flipeo de espines.

La inversión disminuye la energía necesaria para formar una vacancia.

Conclusiones y trabajo a futuro.

Nuestros resultados están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en experimento de EM a baja temperatura y a 300 K, pudiéndose identificar cuáles de las interacciones magnéticas corresponden Fe en sitios acoplados antiferromagnéticamente o acoplados ferromagnéticamente, y cuáles a Fe en sitios A.

Nuestros resultados concuerdan con la hipótesis que ZFO presenta un orden antiferromagnético de largo alcance conjuntamente con regiones que presentan un orden ferromagnético de corto alcance.

Medidas EM a bajas temperaturas usando las sondas Fe y Zn a bajas temperaturas y en muestras crecidas en diferentes atmósferas y dopadas.

Completar los cálculos Montecarlo y de J' s.

Cálculos termodinámicos para estudiar la energía de formación de vacancias.

Terminar los cálculos de primeros principios para entender la respuesta ferromagnética de ZFO.