

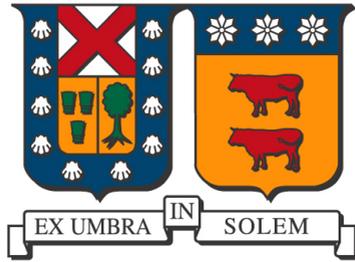
2018

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE METALES CON HIDRÓGENO

LEON SANDOVAL, ANDREA MARICEL

<http://hdl.handle.net/11673/24675>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA



Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Física

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias,
mención Física

Estudio del comportamiento magnético de Metales con hidrógeno

Andrea Maricel León Sandoval

Tutor: Dr. Patricio Vargas
Cotutor: Dr. Ever Velásquez

Valparaíso, Chile
9 Marzo 2018

Resumen

El hidrógeno como impureza liviana intersticial en metales magnéticos como Hierro (Fe), Cobalto (Co) y Níquel (Ni) ha sido de mucho interés, debido a los cambios que este produce en las propiedades magnéticas, electrónicas y estructurales en estos sistemas, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. El interés por el hidrógeno en materiales también existe por las aplicaciones de almacenamiento de energía. En esta tesis se analiza el comportamiento magnético que presentan los metales de Fe, Co y Ni hidrogenados. En estos análisis se consideran las diferentes fases estructurales que han sido experimentalmente reportadas y los estudios se realizan en base a la teoría del funcional de la densidad. Los cálculos de primeros principios de la estructura electrónica se desarrollan con el programa Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP). Más específicamente se discuten resultados de cálculos de estabilidad estructural, estabilidad magnética, momento magnético, densidad de estados y densidad de carga, en los sistemas FeH_x , CoH_x y NiH_x , para diferentes concentraciones de hidrógeno (x). Los resultados obtenidos indican que hay dos factores que determinan el comportamiento del momento magnético en los metales hidrogenados; por una parte está la transferencia electrónica desde el hidrógeno hacia el metal metal, lo que normalmente tiende a llenar la banda minoritaria de espín, reduciendo así el momento magnético del sistema. Por otra parte está el aumento del volumen causado por el hidrógeno en la matriz metálica, esto tiende a localizar los estados electrónicos, aumentando el momento magnético del sistema. Como resultado de la superposición de ambos efectos, se obtiene finalmente el cambio neto del momento magnético del metal hidrogenado.

Definiendo adecuadamente la valencia efectiva del sistema MH_x se muestra que el comportamiento del momento magnético por átomo metálico de los sistemas FeH_x , CoH_x y

NiH_x siguen la misma tendencia del momento magnético por átomo de aleaciones binarias metálicas magnéticas. Es decir sigue la misma tendencia que se encuentran en la conocida curva de Slater Pauling. Este resultado es analizado y discutido en base a modelos analíticos en este trabajo. Con ese objetivo hemos propuesto un modelo fenomenológico de Stoner adaptado a impurezas de hidrógeno en metales magnéticos, con el fin de modelar los cambios del momento magnético en las diferentes fases magnéticas encontrados a partir de los resultados de primeros principios. Con este modelo fenomenológico quedan claramente explicados las variaciones del momento magnético en función de la concentración de hidrógeno, logrando un buen acuerdo con los resultados experimentales y los obtenidos a partir de cálculos de primeros principios.

Agradecimientos

Esta tesis es el resultado de un intenso periodo de trabajo durante mi doctorado, en este tiempo hubo mucha gente a mi lado que me acompañó y formaron parte de esta etapa. Quiero agradecer en primer lugar a mis Amigas Patricia y Karla por ser parte de cada momento y por mostrarme el sentido de las cosas, en los momentos complicados.

A mi familia, a mi padre y tía (Guillermo y Marianela) por su afecto y confianza en mí. A mis hermanas (Rominna y Jane) por estar siempre ahí.

En lo profesional, quiero agradecer en primer lugar a mi profesor tutor, Patricio Vargas, quien me apoyó en cada momento, siempre con una buena disposición para discutir mis dudas y ordenar mis ideas. También por haberse preocupado de mi bien estar y por sus enseñanzas sobre su particular visión de las cosas. A los profesores Ever Velásquez y Jose Mejía por su dirección y guía en este trabajo, así como por su dedicación e interés en todo momento.

A Francisco Torres, aunque trabajamos en temas diferentes, compartimos innumerables discusiones sobre DFT y de nuestras investigaciones, por desilusionarnos y volver a ilusionarnos cada vez que indagábamos en distintas áreas de la Física. A Mario Mery por su apoyo durante gran parte de periodo de doctorado. A mis compañeros de estudios y amigos: Alejandro Gonzales, Pedro Allendes, Bastian Díaz, Nicolás Sánchez, Cristian Allendes, por los infinitos momentos de estudio, reflexiones, cafés y eventos sociales.

A la dirección de Postgrado de la Universidad Federico Santa María por otorgarme una beca de mantención de Doctorado. Gracias a estos financiamientos pude dedicarme de forma exclusiva al programa de Doctorado. Al Centro de Investigación CEDENNA por su apoyo tanto técnico, financiero y por permitirme desarrollar un trabajo multidisciplinario.

Dedicatoria

Les dedico este trabajo con mucho cariño a mi familia.

A mis amigas; Patricia y Karla.

A mis sobrinos; Rafaela, Joaquín y Olivia.

*Los principios de la física, tal y como yo los conozco,
no niegan la posibilidad de manipular las cosas átomo por átomo.*

Richard Feynman.

Índice general

Resumen	I
Agradecimientos	III
Dedicatoria	IV
1 Introducción	1
1.1 MH_x : Historia	2
2 Introducción a la Teoría del Funcional Densidad (DFT).	5
2.1 Potencial efectivo: Core y electrones de valencia	5
2.2 Teoría del funcional de la densidad.	7
2.2.1 Formalismo del DFT	8
2.3 Métodos de Estructura Electrónica	13

3	Modelo de Stoner	15
3.1	Modelo de electrón itinerante	15
3.1.1	Modelo de Stoner	15
3.2	Curva de Slater Pauling	19
4	Efecto del Hidrógeno en Metales	21
4.0.1	Estructura electrónica de los MH_x	22
5	Estabilidad Magnética de los Metales hidrogenados	26
5.1	Estructura cristalina de los MH_x	26
5.2	Estabilidad estructural y magnética de los metales puros	27
5.3	Fases AFM en Fe	30
5.4	Momento magnético en los sistemas MH_x	34
5.4.1	Fases FM en FeH_x	34
5.4.2	CoH_x y NiH_x	37
5.5	Fases AFM en FeH_x	39
5.5.1	Transición de fase magnética AFM-FM en ϵ - FeH_x	43
5.5.2	γ - FeH_x	45
5.5.3	Cambios de Volumen	46

6	Estabilidad Estructural del Sistema FeH_x.	49
6.1	Estudio de la estabilidad sistema $\alpha\text{-FeH}_x$ a $T=0$	49
6.2	Transición $\alpha\text{-}\varepsilon$ en Fe y $\text{FeH}_{0,44}$	52
7	Discusión: Momento magnético de los sistemas MH_x.	55
7.1	Modelo de Stoner para sistemas con impurezas.	61
7.1.1	Modelo de Stoner en NiH_x	62
7.1.2	Modelo de Stoner en FeH_x	65
7.1.3	$\alpha\text{-FeH}_x$ y $\varepsilon\text{-FeH}_x$	65
8	Resumen y Conclusiones	69
8.1	Nuestra contribución al conocimiento a la familia de los MH_x	70
8.2	Futuro trabajo	71
9	Publicaciones	72
.1	Apéndice A	73
.2	Cálculo en Vasp	73
.2.1	Detalles computacionales	73
.3	Descripción general de los archivos de entrada	74
.3.1	INCAR	74

.3.2	POSCAR	75
.3.3	KPOINTS	76
.3.4	POTCAR	77
.4	Descripción general de los archivos de salida	78
.4.1	OUTCAR	78
.4.2	OSZICAR	78
.4.3	CONTCAR	78
.4.4	EIGENVALUE	78
.4.5	DOSCAR	78
.4.6	CHGCAR	80
.1	Apéndice B	81
.2	MH_x : Ajuste polinomial de los datos.	81
.3	Volumen de Equilibrio	82
	Bibliography	82

Capítulo 1

Introducción

El creciente interés en el uso del Hidrógeno (H) como parte de la matriz energética de numerosos países ha dado lugar a diversos estudios acerca de la viabilidad del transporte y almacenamiento de H en diferentes materiales, en particular en metales (metales hidrogenados). Una potencial aplicación que presentan los metales hidrogenados es la posibilidad de almacenamiento de H en pilas de combustible, debido a que es posible tener una mayor densidad de H en un metal que en su forma líquida. Estos sistemas presentan un gran atractivo desde un punto de vista tanto de aplicación tecnológica como teórico, siendo muy convenientes para la investigación de interacciones fundamentales, por lo cual se espera que sean importantes en la síntesis de nuevos y complejos materiales destinados tanto al almacenamiento de energía como dispositivos funcionales en futuras aplicaciones tecnológicas tales como sensores.

Un particular interés ha sido el estudio de metales de transición hidrogenados (MH) tales como el Fe, Ni y Co y varias de sus aleaciones ya que al introducir átomos de H se presentan variaciones de su momento magnético (m), característica de gran importancia desde un punto de vista tecnológico especialmente en la fabricación de sensores magnéticos [1, 2].

Los metales magnéticos presentan una variedad de estructuras dependiendo de la presión y temperatura externa. El Fe, Co y Ni en condiciones normales (temperatura de ambiente y presión atmosférica) presentan una fase cúbica bcc (α) con $m=2.2 \mu_B$ en el Fe y una fase hexagonal hcp (ϵ) con $m = 1.6 \mu_B$ para el Co. En el caso del Ni tiene una fase cúbica fcc (γ) con $m=0.6 \mu_B$. Cada uno de estos elementos presentan transiciones de fases dependiendo de la presión y temperatura externa [3, 4, 5]. Estos elementos al ser hidrogenados también presentan transiciones de fase que difieren a las transiciones que presentan los me-

tales puros, en función de la temperatura, presión y concentración de H, como se muestra en la fig. 1.1 para el caso de igual proporción de H:M [6, 7]. Cada una de estas fases presentan interesantes y complicadas propiedades, que han sido por muchos años estudiadas tanto teóricamente como experimentalmente, en la fig.1.1 se muestran las primeras fases encontradas para Fe, Co y Ni hidrogenados [7]. En la actualidad se han encontrado nuevos diagramas de fase que incluyen nuevas estructuras a altas presiones y temperaturas.

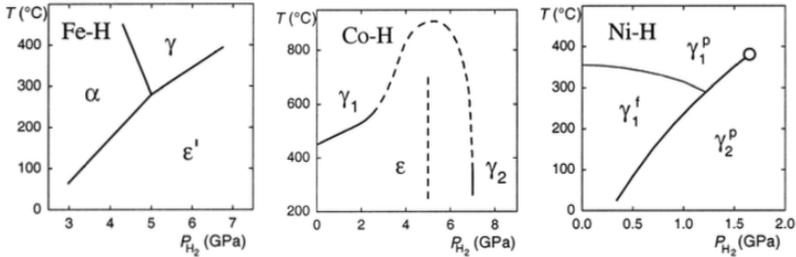


Figura 1.1: Transiciones de fase en función de la presión y temperatura en los metales magnéticos: FeH, CoH y NiH [6].

El objetivo de esta tesis, es entender sistemáticamente los cambios del m del Fe, Co y Ni, en presencia de H en diferentes concentraciones, en todas las fases estructurales que han sido reportadas experimentalmente. Se realiza un completo estudio de la estabilidad magnética en el sistema Fe hidrogenado debido a que este sistema presenta varias fases estructurales y magnéticas, por esta razón ha sido objetivo de estudio durante décadas y en los últimos años se han descubierto nuevos diagramas de fases estructurales, que muestran la formación del sistema FeH_x con diferentes concentraciones de H (x), dependiendo de la presión y temperatura. A continuación se realizará una pequeña reseña histórica de los MH_x .

1.1. MH_x : Historia

Experimentalmente se ha observado que muchos metales magnéticos en condiciones normales absorben solo una pequeña cantidad de H. Para que el hidrógeno molecular (H_2) penetre y sea alojado en forma atómica en la matriz de estos metales, se necesita aplicar presión en un cierto rango de temperaturas bajas. La síntesis de los MH_x y sus aleaciones han sido estudiadas hace varias décadas. En la literatura podemos encontrar estudios experimentales realizados por Antomov *et al.* [7, 8, 9], quienes en 1986 sintetizaron por primera

vez Fe hidrogenado con una proporción M:H cercana a 1, con una presión de 6.7 GPa a 250 °C [10]. Posteriormente en 1998 obtuvieron la formación del sistema ε' -FeH y ε' -FeD (donde D es Deuterio) a una presión de 7-9 GPa respectivamente y demostraron que esta fase es ferromagnética en contraste a la fase del ε' -Fe que es no magnética [11, 8]. En estos estudios se reportaron los primeros diagramas de fase entre 0-8 GPa a 700K para el FeH [7], como se muestra en la fig. 1.1. Experimentos recientes han demostrado que dependiendo de la concentración de H, dadas ciertas condiciones de presión y temperatura los hidruros de Fe pueden estabilizarse tanto en ε , ε' y γ [12, 13, 14].

En particular el FeH_x ha sido de gran interés desde el punto de vista geológico en los procesos del núcleo interno de la tierra, relacionado con estas investigaciones, trabajos recientes han sintetizado FeH a altas presiones y temperaturas [13], también han sido exploradas la formación de nuevas estructuras a altas concentraciones $x > 1$, entonces nuevos diagramas de fase han sido establecidos entre presiones de 0-10 GPa y 0-120 GPa, desde una temperatura de 0K hasta 1200 K, como se muestra en la fig. 1.2 [14, 15]. En estos diagramas se han identificado fases tanto ferromagnéticas como no magnéticas dependiendo de la estructura del FeH_x .

En el caso del Co y Ni hidrogenado, se puede encontrar un completo estudio realizado por Antomov, quien investigó las propiedades magnéticas en función de la concentración de hidrógeno y encontró diagramas de fase de estos sistemas, en un rango de presión de 0-8 GPa y 0-2 GPa para el CoH y NiH hasta una temperatura 700 K. En el caso del CoH_x , estableció la estabilidad de sus diferentes fases estructurales en función de la concentración de H [16]. Sin embargo el Ni hidrogenado no tiene transición de fase estructural, el sistema NiH es formado mediante tres transformaciones isomorfas, es decir, este sistema se obtiene por una deformación de la red manteniendo el mismo espacio grupal. Estas transformaciones son llamadas γ_1^f , γ_1^p , γ_2^p [6] como se muestra en la fig. 1.1.

Las propiedades magnéticas de los MH_x son fuertemente afectadas debido a la absorción de H y normalmente conducen a una reducción del m en sistemas metálicos en base a Co y Ni pero a un aumento del m en sistemas compuestos de Fe. Para comprender los cambios inducidos por el H, en las propiedades magnéticas, se debe de tener presente los siguientes factores: La transferencia de carga entre el metal y el H, que en general causa una disminución del m ; y el aumento de volumen causado por el hidrógeno cuando es alojado en los sitios intersticiales de la red, ya que el H produce un aumento de volumen de alrededor 3 \AA^3 por átomo independiente del metal. Éste aumento de volumen causa una localización de los estados electrónicos, lo que a su vez causa un incremento del m .

Por otra parte el H en el interior provoca una presión interna que puede estabilizar o desestabilizar la estructura del metal, esto depende de la fase estructural, la concentración de H y condiciones de presión y temperatura [17].

Como se mencionó anteriormente existe una gran cantidad de estudios experimentales realizados desde hace varias décadas, así como también estudios experimentales recientes donde se han encontrado nuevas fases en el sistema FeH_x , estableciendo nuevos diagramas de fase y ordenes magnéticos. La fig.1.2 muestra los diagramas de fase que han sido reportadas durante este último tiempo [14, 15]. Estas investigaciones motivaron el estudio de las propiedades magnéticas en función de la concentración de H, para todas las fases estructurales conocidas, en los sistema FeH_x , CoH_x , y NiH_x . Nuestros resultados nos permitirán establecer una tendencia del comportamiento del m en función de la concentración de H para estos metales. Además de cómo influye la concentración de hidrógeno en la estabilidad de las fases estructurales.

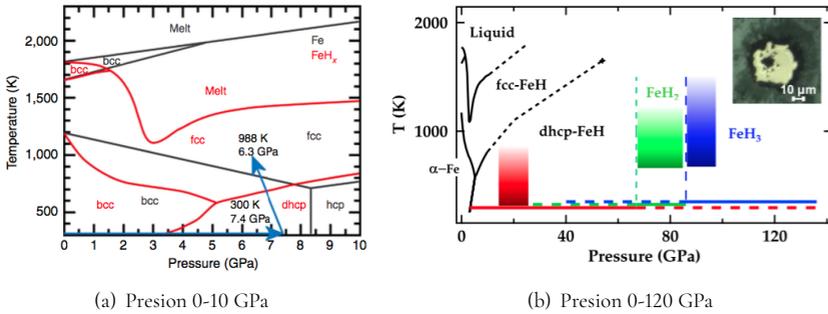


Figura 1.2: Fases estructurales en el sistema FeH_x : Fig.(a), muestra las fases reportadas previamente (ver fig. 1.1) y también la fase γ obtenida a una concentración $x=0.6$ a 900K a 6.3 GPa. [14]. La Fig. (b) muestra las nuevas fases reportadas para el FeH_x para altas concentraciones $x>2$. Donde a 80 GPa y 90 GPa se obtienen las fases I4/mmm con $x=2$ y Pm-3m con $x= 3$ respectivamente [15].

Este trabajo tiene como objetivos fundamentales estudiar y explicar las propiedades magnéticas y de estabilidad de los MH_x , en sus diferentes fases estructurales, utilizando técnicas de primeros principios, a partir de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y modelos analíticos. Para esto se estudiarán los siguientes aspectos: Densidad de estados, densidad de carga, estabilidad de las fases magnéticas y estructurales.

Capítulo 2

Introducción a la Teoría del Funcional Densidad (DFT).

El método utilizado en este trabajo para obtener las propiedades electrónicas del estado fundamental en los metales hidrogenados se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory), DFT, que permite describir y resolver un sistema de muchos electrones por medio de una ecuación de Schrödinger o de Dirac, de una partícula moviéndose en un potencial efectivo. Para resolver esta ecuación, se deben expresar las funciones de onda que inicialmente son desconocidas por medio de una base conocida. Actualmente existen muchas técnicas para resolver estos problemas basados en diferentes aproximaciones tanto para el potencial efectivo y las bases de las funciones de onda.

A continuación se introduce el concepto del potencial efectivo y luego se describe el método de DFT y para concluir se explicarán los métodos realizados en esta tesis para describir las propiedades electrónicas de los metales hidrogenados.

2.1. Potencial efectivo: Core y electrones de valencia

Hace muchos años los químicos y los físicos, se dieron cuenta que muchas de las propiedades químicas y físicas de los átomos están determinadas solamente por unos pocos electrones, los más externos, los llamados electrones de valencia. Estos son los responsables de los enlaces entre los átomos. Dentro de esta perspectiva se podría considerar que los átomos

de diferentes especies no difieren demasiado entre si, pero en consideraciones mecano-cuánticas, los electrones son indistinguibles y por tanto, todos tienen que ser tomados en cuenta; como consecuencia de esto, la manera de tratar por ejemplo a los átomos del grupo de los Lantánidos es considerablemente más complicado que tratar a los átomos del grupo 1 en la tabla periódica. Sin embargo, en ambos casos pueden describirse como problemas en los cuales, las interacciones entre los electrones son reemplazados por un potencial efectivo apropiado, que considere las interacciones tanto clásicas como cuánticas de un sólido.

En consecuencia, en los átomos de un sólido se distinguen dos partes:

- Los electrones correspondientes a las capas externas semillenas de los átomos, a los que se denominan electrones de valencia, y que son los responsables de casi todas las propiedades del material, entre ellas las propiedades químicas, ópticas y estructurales características de los sólidos.
- Los electrones del core, formado por los electrones internos correspondientes a las primeras capas completamente llenas, es decir, los orbitales más profundos y cercanos al núcleo. Estos electrones están fuertemente ligados a los núcleos, y se distribuyen en torno a ellos de forma similar a como lo hacen en los átomos aislados.

El core se puede considerar insensible al entorno del átomo al que pertenece, en el sentido en que su densidad electrónica radial prácticamente no varía, independientemente de que se encuentre en el estado fundamental del átomo neutro o en cualquier estado excitado del átomo, incluso el correspondiente al que tendría dentro de la estructura del sólido. Por el contrario, los electrones de valencia son muy sensibles al entorno del átomo, y su densidad de carga varía considerablemente según esté aislado o sea parte del un sólido. Esto permite hacer aproximaciones en el potencial de interacción de un sólido, lo cual es completamente necesario a la hora de resolver un problema de muchos cuerpos ya que en un sistema microscópico tenemos una orden de 10^{23} partículas cuya ecuación de movimiento esta dada por

$$H\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

donde H es el operador hamiltoniano, E la energía y ψ la función de onda. Esta ecuación solo puede ser resuelta exactamente en el caso de un núcleo y un electrón, es decir tipo "átomo de hidrógeno". Sin embargo en un caso más realista en un sólido, la función de onda $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)$, donde \mathbf{x}_i denota la posición la partícula i . Los 10^{23} ingredientes de un sólido hace que el problema sea complicado, cuyo H esta dado por

$$\begin{aligned}
H = \sum_k -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2M_k} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \\
\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i \neq k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}, \quad (2.2)
\end{aligned}$$

donde los índices i y j son usados para los electrones y k, l son para los núcleos atómicos, M_k denota la masa de los núcleos y m la masa del electrón, \mathbf{R}_k y \mathbf{r}_i son las posiciones del núcleo y los electrones respectivamente y Z_k es el número atómico. Al ser la masa de los núcleos mucho mayor que la de los electrones ($M_k > 1800 m$), las escalas de tiempo característicos de ambos movimientos son muy diferentes, por lo tanto se puede considerar que los núcleos se encuentran prácticamente en reposo con respecto al movimiento de los electrones, esta aproximación nos permite desacoplar los grados de libertad electrónicos y nucleares y es llamada "Aproximación Adiabática de Born y Oppenheimer" [18]. Esto nos permite resolver la ec. 2.2 considerando que los electrones se mueven alrededor de un núcleo estacionario, por lo tanto el primer término se hace cero y el segundo término es una constante ya que las posiciones de los núcleos son conocidas. El hamiltoniano del sistema completo de iones y electrones puede escribirse como:

$$H = -\frac{1}{2} \sum \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i \neq k} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (2.3)$$

$$= T + W + V_{ext}, \quad (2.4)$$

donde en 2.3 se ha usado las unidades de Hatree. En la ec. 2.4 el primer término T corresponde al operador de la energía cinética de los electrones. El segundo término W , es el potencial de Coulomb de la interacción electrón-electrón y el tercer término V_{ext} indica el potencial de interacción entre los electrones y el núcleo que se denomina potencial externo. Al considerar el movimiento de los cores con sus interacciones se obtiene el espectro de vibraciones del sólido, es decir el espectro fonónico.

2.2. Teoría del funcional de la densidad.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), es una de las teorías modernas más exitosas para el cálculo de las propiedades de la materia, formulada por Hohenberg y Kohn [19], posteriormente Kohn fue galardonado con el premio nobel en 1998. El DFT es un formalismo que se emplea para resolver el problema de un sistema de electrones que interactúan entre

sí y están sometidos a la acción de un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, donde la variable básica es la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Esta teoría fue inicialmente formulada por Hohenberg y Kohn, y su justificación formal se basa en el teorema de Hohenberg y Kohn (HK) [19]. Sin embargo, la idea de utilizar la densidad de electrones como variable básica al describir las propiedades de la materia no se originó en Hohenberg y Kohn. La teoría de Thomas-Fermi (Fermi 1928) [20] propuso un esquema basado en la densidad pero supuso un movimiento no correlacionado de los electrones. Esta teoría fue mejorada por Dirac (1930) para incluir el intercambio por un término derivado de la energía de intercambio en un sistema homogéneo. El potencial de intercambio en un sistema con densidad electrónica variable puede ser aproximado por un término $n(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}$, donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica local, esto se obtiene del resultado de la aproximación de Hartree-Fock para el k_F considerando un gas de homogéneo de electrones con interacción, pero sin potencial externo.

Las teorías modernas de DFT aproximan la energía de intercambio y correlación (E_{xc}) (no local) por un término basado en la densidad electrónica local, esta aproximación se denomina aproximación de la densidad local o (LDA). Esta aproximación básicamente consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad. También existen métodos más sofisticados para describir a la E_{xc} , como la Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA) [21, 22], estas son semilocales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes.

2.2.1. Formalismo del DFT

Desde esta sección en adelante se continuará utilizando unidades atómicas.

La ecuación de Schrödinger para un sistemas de muchas partículas está dada por

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.5)$$

$$E = T + U + V_{ext}, \quad (2.6)$$

donde T y U corresponden a la energía cinética total y la energía potencial total del sistema y V_{ext} es un potencial externo. Esta ecuación se puede reescribir en términos de la energía cinética, de Hatree para esto se debe sumar y restar a la ec. 2.5 la energía cinética hipotética de un sistema no interactuante (T_s) y la energía de Hatree (U_H), es decir

$$E = T + U + V_{ext} \quad | + T_s - T_s + U_H - U_H \quad (2.7)$$

$$= T - T_s + U - U_H + T_s + U_H \quad (2.8)$$

se define

$$T_c \equiv T - T_s \quad (2.9)$$

$$U_{ex} \equiv U - U_H, \quad (2.10)$$

donde T_c es la energía de correlación de las partículas debido a su movimiento y U_{ex} es la energía de intercambio y correlación, sustituyendo las ec. 2.9 en la ec. 2.5, se obtiene

$$E = T_c + U_{ex} + T_s + U_H \quad (2.11)$$

$$E = T_s + U_H + E_{xc}, \quad (2.12)$$

donde se define $E_{xc} = T_c + U_{ex}$ como la energía de intercambio y correlación, este término contiene todos los efectos de correlación e intercambio.

El formalismo de la densidad funcional es una teoría que en principio permite mapear la ecuación de Schrödinger de muchas partículas hacia una ecuación de Schrödinger efectiva de una partícula en forma exacta. Para este fin vale el teorema de Hohenberg-Khon, que está basado en las siguientes tres propiedades.

- La energía del estado fundamental de un sistema de muchas partículas en presencia de un potencial externo es un funcional unívoco $E[n]$ de la densidad $n(\mathbf{r})$.
- El estado fundamental es aquel que minimiza el funcional de la energía.
- Existe un funcional universal $F[n]$ que no depende del potencial externo. El funcional de la energía se puede escribir como

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r, \quad (2.13)$$

la forma matemática de este funcional debe ser independiente del sistema de referencia, debe ser el mismo para un metal o una molécula etc, este funcional esta dado por

$$F[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n], \quad (2.14)$$

donde el primer término es la energía cinética de un gas de electrones no interactuante con la misma densidad, el segundo es la energía potencial de Coulomb de la interacción electrón-electrón, que es llamada energía de Hartree. El funcional $E_{xc}[n]$ es llamada la energía de exchange y correlación, en el cual están contenidos todos los efectos de muchas partículas. En principio es posible encontrar el estado fundamental y la energía total usando un principio variacional (teorema 2). Para esto se utilizan

los resultados de funcionales conocidos del gas electrónico de densidad homogénea y entonces se debe recurrir a la ayuda del esquema de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Ecuaciones de Kohn-Sham

La idea de Kohn-Sham es mapear un sistema de partículas interactuantes a un sistema de partículas no interactuante con la misma densidad que el sistema interactuante en el estado base Ψ_0 [23].

$$H|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (2.15)$$

$$H_s|\Psi_{KH}\rangle = E_0|\Psi_{KH}\rangle, \quad (2.16)$$

donde H_s es el Hamiltoniano de un sistema no interactuante y Ψ_{KH} son los orbitales de Kohn-Sham. Para realizar esta transformación se hace una variación en el funcional de la energía ($\delta E = 0$) del sistema de muchas partículas 2.13, esto da:

$$\mu = \frac{\delta E(n)}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r + V_{ext}, \quad (2.17)$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange, que corresponde al requisito de la conservación del número de partículas, por lo tanto equivale al potencial químico. Ahora se realiza el mismo procedimiento, pero considerando que el funcional de la energía es en un sistema de partículas no interactuantes sometidos en algún potencial externo que lo llamaremos V_{eff} . El funcional de la energía en este sistema es

$$E^0[n] = T_s[n] + \int d^3r V_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

El potencial efectivo transforma el problema de un sistema de muchas partículas a un problema de una partícula moviéndose en un potencial efectivo que contiene todas las interacciones, cuyo Hamiltoniano está dado por

$$H_{eff} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r), \quad (2.19)$$

esto nos lleva a un conjunto de ecuaciones tipo Schrödinger, que también son llamadas las ecuaciones de Kohn-Sham (KS)

$$H_{eff}(r)\psi_i(r) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r), \quad (2.20)$$

donde ϵ_i y $\psi_i(r)$ son los llamados autovalores y autovectores u orbitales de Kohn-Sham, para una partícula i . La densidad del estado base del sistema está dado por

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.21)$$

donde N corresponde al número de autoestados ocupados de H_{eff} , podemos ver que H_{eff} directamente depende de $n(r)$ por la ec. 2.21. La energía cinética puede ser obtenida directamente, sacando el valor medio del H_{eff} en la ec 2.18, resolviendo para T_s se obtiene

$$T_s = \langle \psi | -\frac{\nabla^2}{2} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int V_{eff} n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.22)$$

de esta forma se encuentra directamente $T_s[n]$ donde el potencial efectivo, se puede determinar de la ec. 2.17, donde se define

$$V_{eff} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{ext}, \quad (2.23)$$

sustituyendo 2.22 en el término cinético en el funcional definido en el sistema interactuante 2.14; se obtiene

$$F[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int V_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}, \quad (2.24)$$

donde $V_{eff}(\mathbf{r})$ esta dado por 2.23, y sustituyendo en 2.24 se obtiene

$$\begin{aligned} F[n] = & \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int V_{ext} n(\mathbf{r}) d^3r - \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & - \int \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

sustituyendo $F[n]$ en el funcional de la energía dado en 2.13 y simplificando se obtiene

$$E[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r V_{xc} n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n], \quad (2.26)$$

donde V_{xc} define como el potencial de intercambio y correlación dado por

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.27)$$

Entonces para que la energía quede determinada se debe encontrar una aproximación para la energía de intercambio y correlación, E_{xc} .

La ventaja que representa entonces el empleo de las ecuaciones KS es que conoceremos la energía cinética de un sistema de electrones independientes exactamente para una determinada densidad $n(\mathbf{r})$, evitando el uso de un funcional de $n(\mathbf{r})$ para la energía cinética como proponía el teorema de HK. Pero aún nos queda por determinar la forma funcional de la energía de intercambio y correlación, ya que el empleo de las ecuaciones KS no da su forma exacta. Una de las aproximaciones más útiles para esta energía es la Aproximación de la Densidad Local (Local Density Approximation, LDA), en la que se supone que la energía de intercambio y correlación en un punto \mathbf{r} depende de la densidad en ese mismo punto:

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(n)n(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.28)$$

Donde $\varepsilon_{xc}(n)$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones interactuantes con una densidad uniforme n ; es decir, cada punto r de nuestro sistema que tiene asociada una densidad $n(\mathbf{r})$, le hacemos corresponder la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo e interactuantes con la misma densidad n . Esta suposición es válida si $n(r)$ es constante y la aproximación la podemos considerar aceptable para sistemas de electrones con una $n(r)$ casi constante o que presente variaciones muy lentas. En estos casos, la LDA da resultados bastante correctos, y se reproducen bien las propiedades electrónicas de los materiales. La aproximación no está justificada para sistemas con un gradiente de densidad grande, como es el caso de los semiconductores y aisladores.

Una forma mas general para determinar la E_{xc} es hacer que esta energía de alguna forma sea un funcional de la densidad y de su gradiente. Esto se conoce como la Aproximación de los Gradientes Generalizados (Generalized Gradient Approximation, GGA):

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n)n(\mathbf{r})d^3r + \int n(\mathbf{r})f(n, |\nabla n|)d^3r, \quad (2.29)$$

donde f es una corrección funcional determinada. No hay una forma funcional ampliamente aceptada para esta aproximación que se pueda dar como la mejor opción para realizar un cálculo ab initio, y existen varios tipos de funcionales propuestos en la literatura. No siempre representan una mejora sistemática sobre la LDA y sus resultados tienen que

ser cuidadosamente comparados con los experimentos. Esta aproximación también tiene sus limitaciones, ya que subestima la energía de enlace conduciendo a valores de los parámetros de red superiores a los experimentales. El desarrollo de funcionales mejorados es actualmente un área activa de investigación.

Para calcular ε_{xc} podemos descomponerla separando la contribución de intercambio y de la de correlación:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c. \quad (2.30)$$

La contribución de intercambio la podemos obtener de forma analítica para el gas homogéneo mediante las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\varepsilon_{xc} = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2n)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.31)$$

Para la energía de correlación E_{ε_c} no se puede obtener una expresión analítica, aunque existen varias aproximaciones a su forma exacta. La más utilizada es la de Ceperly y Alder a partir de simulaciones Monte Carlo cuánticas de un gas homogéneo de electrones interactuantes.

2.3. Métodos de Estructura Electrónica

Con el fin de resolver la ec. 2.26 se debe encontrar una base para ψ . La elección de las funciones base es crucial para la eficiencia de un método computacional. El primer paso en la complementación del método DFT es encontrar un conjunto de bases adecuado. En general los conjuntos de la base se pueden dividir en dos grupos: Las funciones de base

Base Fija	Base Variable
Plane Waves	Augmented plane waves (APW)
Tight binding	Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)
Orthogonalized plane waves (OPW)	Linear augmented plane waves (LAPW)
Linear combination of atomic orbitals (LCAO)	Linearized muffin tin orbitals (LMTO)
	Augmented spherical waves (ASW)

fija, obedecen las condiciones de Bloch explícitamente, esta expansión implica funciones de base que son fijas, dadas por

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

una de las dificultades de este método está en obtener un conjunto de base suficientemente completas para converger el sistema. La razón física de esto, es que la función de onda de un electrón varía rápidamente con la posición, fuera del core atómico, el potencial va aproximadamente como $-\frac{e^2}{r}$ pero cerca del núcleo el potencial es $-\frac{Ze^2}{r}$ siendo Z el número atómico por lo tanto cerca del núcleo una expansión en términos de ondas planas $e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}}$ no convergerá hasta que sean incluidas ondas con un $K > 2\pi Z$ por lo que el número de ondas planas requerido aumenta como Z^3 . Por lo que hasta para átomos livianos, el número de ondas planas que debe considerar es bastante grande. Este problema puede resolverse de dos formas: Modificando la base de onda planas o modificando la ecuación de Schrödinger. La modificación de la base consiste en considerar funciones de onda que son variables, esta variación está en que las funciones de onda sean dependientes de la energía, es decir

$$\psi(\varepsilon, \mathbf{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\varepsilon, \mathbf{r}). \quad (2.33)$$

Sin embargo en éstos sistemas, las condiciones de Bloch no son automáticamente satisfechas. Las soluciones en una celda unitaria se eligen para encontrar las soluciones en las demás celdas cumpliendo con las condiciones de Bloch indirectamente. Dado que las funciones de onda puede modificarse según el problema, estas técnicas convergen de forma rápida dada una base de funciones de ondas. En los métodos APW y KKR, al tener el parámetro adicional ε lo hace un método favorable. Para cada punto \mathbf{k} debe ser resuelto para un largo número de ε . Los cálculos basados en estos métodos son bastante exactos tienen un alto costo computacional. Una solución a este problema es linealizar la base de orbitales dependiente de la energía, este método lo hacen en LAPW, LMTO y ASW [24, 25]. La base es introducida en la forma de una expansión de Taylor en ε . Estos métodos son más rápidos y levemente menos exactos.

Mientras que la modificación del potencial conduce al método de Pseudopotenciales, éstos se pueden clasificar en dos grupos

- Método de pseudopotenciales empíricos o método EPM (Empirical Pseudopotential Model): Se ajustan los pseudopotenciales con los datos experimentales, para que los resultados coincidan en ciertos puntos de alta simetría con los experimentos; por ejemplo, con las medidas de propiedades ópticas.
- Pseudopotenciales Ab Initio: Se construyen los pseudopotenciales utilizando sólo información de los átomos que forman el cristal desde primeros principios, es decir, sin emplear datos experimentales.

Capítulo 3

Modelo de Stoner

3.1. Modelo de electrón itinerante

La teoría del electrón itinerante describe que éstos se pueden mover libremente en presencia de un potencial periódico. En primera aproximación como electrones libres donde sus propiedades están determinadas por su momentum, descrito por el vector de onda \mathbf{k} y su espín. No se considera el momento angular orbital ya que es suprimido por el campo cristalino. Los estados de estos electrones se superponen y forman bandas electrónicas en lugar de niveles discretos de energía. Consecuentemente se encuentra que el momento magnético en los metales de transición son números racionales y no enteros. Esto no puede ser descrito por la ocupaciones de orbitales como lo describe las reglas de Hund para un átomo. El modelo de electrón itinerante describe satisfactoriamente el momento magnético de metales 3d. Este modelo fue formulado por Stoner en 1930 [26].

3.1.1. Modelo de Stoner

El modelo de Stoner está basado en los siguientes postulados

1. El magnetismo se origina de la diferencia de los espines mayoritarios y minoritarios que se encuentran en la banda d .
2. La energía de intercambio (exchange) está contenida dentro del campo molecular.

3. El sistema es tratado según la estadística del Fermi-Dirac.

De forma análoga al modelo de Weiss se introduce un parámetro relacionado con el campo molecular el cual contiene todas las interacciones, el campo molecular por átomo está dado por

$$H_M = IM, \quad (3.1)$$

donde $M = (n_\uparrow - n_\downarrow)$ es el momento magnético del sistema en magnetones de Bohr, I es el parámetro de Stoner. De esta forma, la contribución del campo molecular a la energía está dado por

$$E_m(M) = - \int H_M dM = -\frac{1}{2}IM^2. \quad (3.2)$$

Esta última ecuación expresa simplemente la energía de un momento magnético en presencia de un campo que es proporcional al propio momento magnético. El modelo de Stoner permite expresar el cambio en la energía total de un cristal ΔE_T por átomo cuando el momento magnético cambia de 0 a M , es decir el cambio de energía desde un estado paramagnético ($M = 0$) a un estado ferromagnético ($M > 0$). Este cambio de la energía se expresa como la diferencia de la energía del estado ferromagnético $E_T(M)$ y la energía del estado paramagnético $E_T(0)$. La energía total del sistema es la energía cinética o de bandas $E_B(M)$ más la energía magnética $E_m(M)$

$$\Delta E_T(M) = E_T(M) - E_T(0) \quad (3.3)$$

$$= \Delta E_B(M) + E_m(M). \quad (3.4)$$

Desarrollando esta expresión se obtiene que el cambio de energía por partícula $\Delta E_B(M, V)$ esta dado por.

$$\Delta E_B(M) = \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon^+} \varepsilon' D(\varepsilon') d\varepsilon' - \int_{\varepsilon^-}^{\varepsilon_F} \varepsilon' D(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (3.5)$$

$$\Delta E_T(M) = \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon^+} \varepsilon' D(\varepsilon') d\varepsilon' - \int_{\varepsilon^-}^{\varepsilon_F} \varepsilon' D(\varepsilon') d\varepsilon' - \frac{1}{2}IM^2, \quad (3.6)$$

donde ε_F es el nivel de fermi y $D(\varepsilon')$ es la densidad de estados (por espín) a $M=0$ a un volumen fijo. Notemos que ΔE_B es producido por el cambio de ocupación de una partícula que se encuentra en un estado a magnetización cero (se ha considerado el modelo de banda rígida), esto se origina debido al campo molecular que actúa sobre los espines.

El cambio de energía de bandas ΔE_B es el incremento de energía cuando $\frac{M}{2}$ electrones son transferidos a estados de mayor energía, alcanzando una energía de $\varepsilon(M)$. Podemos

ver que ΔE_B corresponde a una energía cinética de bandas, mientras el segundo término en la ecuación 3.3 es la energía magnética, que está relacionada con el campo molecular, contenido dentro del parámetro de Stoner. La ocurrencia de un estado ferromagnético está determinado por la competencia entre estas dos energías. Es conveniente definir la ec. 3.6 de forma que se puedan identificar las fases magnéticas, para esto se expresará ΔE_B en término de una densidad de estados promedio $\overline{D}(M)$ definida sobre un intervalo de energía alrededor de ε_F conteniendo $\frac{M}{2}$ sobre y por debajo del nivel de fermi para un determinado volumen V . La densidad de estados promedio se define como,

$$\overline{D}(M) = \frac{M}{\varepsilon(M) - \varepsilon(-M)}, \quad (3.7)$$

donde las energía $\varepsilon(M)$ y $\varepsilon(-M)$ corresponden a las energías ε^+ y ε^- en la ec.3.5. Estas energías se relacionan con M a partir de

$$\begin{aligned} \frac{M}{2} &= \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon(M)} D(\varepsilon') d\varepsilon' \\ \frac{dM}{d\varepsilon} &= 2D(\varepsilon), \end{aligned} \quad (3.8)$$

y sustituyendo 3.8 en la ec. 3.5 se obtiene el cambio de la energía en función de M , es decir

$$\begin{aligned} \Delta E_B &= \frac{1}{2} \int_0^M \varepsilon(M') dM' - \frac{1}{2} \int_{-M}^0 \varepsilon'(M') dM' \\ &= \frac{1}{2} \int_0^M (\varepsilon(M') - \varepsilon'(-M')) dM', \end{aligned} \quad (3.9)$$

y sustituyendo 3.7 en 3.9, se obtiene

$$\Delta E_B = \frac{1}{2} \int_0^M \frac{M'}{\overline{D}(M')} dM', \quad (3.10)$$

sustituyendo esta expresión y la ec. 3.2 en la ec. 3.3 se obtiene, el cambio de energía total ΔE_T

$$\Delta E_T = \frac{1}{2} \int_0^M \frac{M'}{\overline{D}(M')} dM' - \frac{1}{2} I M^2. \quad (3.11)$$

El número de electrones con espín up y down son denotados por n_\uparrow y n_\downarrow respectivamente

y están dados por

$$\begin{aligned}
 n_{\uparrow} &= \frac{n}{2} + \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon^+} D(\varepsilon') d\varepsilon' \\
 n_{\downarrow} &= \frac{n}{2} - \int_{\varepsilon^-}^{\varepsilon_F} D(\varepsilon') d\varepsilon' \\
 n_{\uparrow} - n_{\downarrow} &= (\varepsilon(M) - \varepsilon(-M)) \overline{D}(M) \\
 &= \overline{D}(M) \Delta\varepsilon.
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Donde se deben satisfacer las siguientes condiciones.

$$n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}, \quad M = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}, \quad n^{n_{\uparrow,\downarrow}} = \frac{n}{2}(1 \pm M). \tag{3.13}$$

al estudiar los extremos de la ec. 3.11, es decir $\frac{dE}{dM}=0$, se obtiene la condición

$$\varepsilon^+ - \varepsilon^- = IM = \Delta\varepsilon, \tag{3.14}$$

donde $\Delta\varepsilon$ es el llamado band splitting, y es la diferencia de las energías de los electrones que ocupan la banda mayoritaria y minoritaria. Al estudiar la estabilidad de la ec. 3.11, esto es $\frac{d^2E}{dM^2}=0$, se obtiene el llamado criterio de Stoner.

$$D(\varepsilon_F)I > 1. \tag{3.15}$$

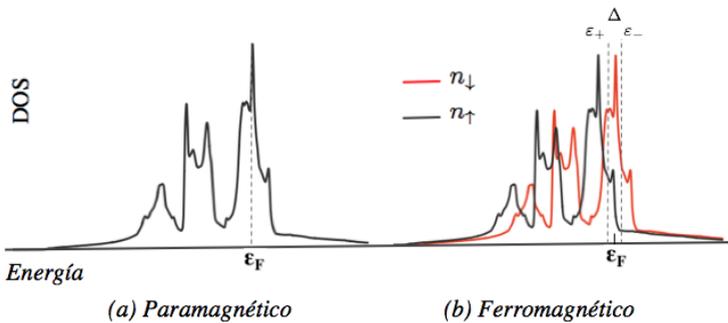


Figura 3.1: Representación esquemática del modelo de Stoner para el Fe: Fig. (a) Densidad de estados paramagnética. Fig. (b) Densidad de estados ferromagnética.

3.2. Curva de Slater Pauling

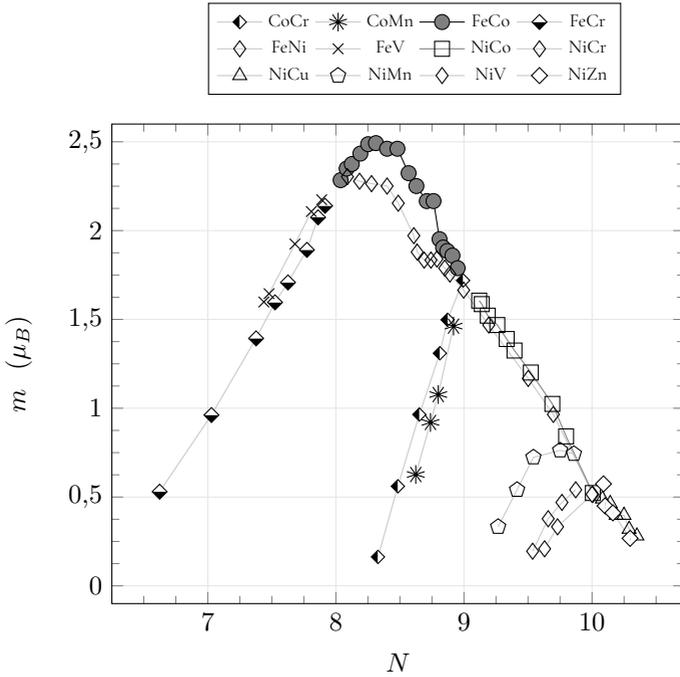


Figura 3.2: Curva de Slater-Pauling. N representa el número de electrones de valencia de la aleación binaria y m el momento magnético por átomo [27].

La curva de Slater-Pauling muestra el m de aleaciones metálicas sustitucionales de metales en base a Fe, Ni y Co con Ti, V, Cr, Cu y Mn [27]. Esta curva indica que el m puede ser una función creciente con el número de electrones de valencia (N) efectivo por átomo de la aleación, llegando a su máximo en 2.5, y decreciente a partir de allí hasta llegar a anularse en las aleaciones de NiCu con 10.5 electrones de valencia por átomo, como se puede ver en la fig.3.2. El cambio del m en estos sistemas puede ser explicado dependiendo de como se llenan las bandas mayoritaria y minoritaria de espín de estos elementos. El número de electrones de valencia y el m están dados por

$$N = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} \quad (3.16)$$

$$m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}, \quad (3.17)$$

donde n_{\uparrow} y n_{\downarrow} son la banda de espín mayoritaria y minoritaria respectivamente.

Una característica de las bandas de los elementos que se ubican en la parte ascendente de la curva de SP es que el nivel de Fermi está localizado en un mínimo de la banda de espín minoritaria y la banda de espín mayoritaria se encuentra parcialmente llena. El nivel de Fermi al estar en un mínimo de una banda, indica que el sistema es estable y por lo tanto un aumento o disminución de electrones ocurre en la banda de espín mayoritaria. Al aumentar N en aleaciones de estos elementos el m aumenta de acuerdo a la ecuación dada por 3.18, que es obtenida al resolver el set de ecuaciones 3.16 con la condición de que la banda de espín mayoritaria (n_{\uparrow}) es constante. En la rama descendente, los ferromagnetos tales como Co y Ni, tienen como característica que la banda de espín mayoritaria se encuentra completamente llena (el nivel de Fermi esta ubicado por sobre ésta), por lo tanto en aleaciones de estos elementos, cuando aumenta o disminuye el número de electrones, la banda que es principalmente modificada es la de espín minoritaria (n_{\downarrow}), al resolver el conjunto de ecuaciones dado en 3.16 con esta condición se obtiene que el m disminuye de acuerdo a la ec. 3.19.

$$m = N - 2n_{\downarrow} \quad (3.18)$$

$$m = 2n_{\uparrow} - N. \quad (3.19)$$

Capítulo 4

Efecto del Hidrógeno en Metales

Al introducir una impureza liviana tipo H en un metal, en los sitios intersticiales de la estructura cristalina en la mayoría de las estructuras, estos sitios son lugares de alta simetría tales como los sitios octaédricos y tetraédricos [28]. En la fig. 4.1 podemos ver varios tipos de estructuras en donde las esferas verdes y rojas representan los átomos metálicos y de H respectivamente. En las 4 primeras estructuras se muestran las dos posibles ocupaciones del H en los sitios tetraédricos (α) y octaédricos (γ , ε , ε'). En el primer caso se observa que los H están enlazados a 4 átomos metálicos (formando una configuración tetraédrica) y en el segundo caso se observa que el H es enlazado a 6 átomos metálicos (formando una configuración octaédrica). También el H puede estar en otros sitios tal como se muestra en la última estructura de la fig.4.1 donde el H se aloja en los sitios tetraédricos y también en un tipo de configuración donde el H queda enlazado a 4 átomos de Fe en un plano, este tipo de configuraciones se obtiene en la fase tetragonal I4/mmm.

Cuando el H es alojado en el interior del cristal modifica sus propiedades tanto electrónicas como estructurales, lo que puede provocar cambios termodinámicos en los MH_x . En este capítulo se mostrará de forma cualitativa como son modificadas las propiedades electrónicas de los metales en general y de los metales ferromagnéticos, haciendo análisis de la densidad de estados y de la densidad de carga.

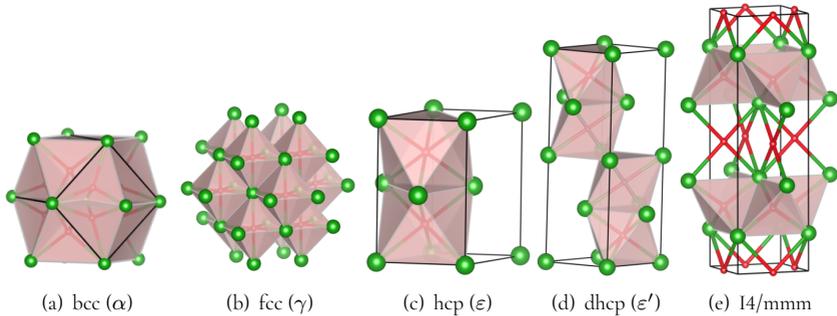


Figura 4.1: Esferas verdes y rojas simbolizan los átomos metálicos y los átomos de H respectivamente, ocupando los sitios intersticiales en las posiciones con simetría tetraédrica y octaédrica en las estructuras α , γ , ε , ε' . En la estructura I4/mmm los átomos de H llenan sitios tetraédricos y además algunos átomos de H están conectados a cuatro átomos metálicos en un mismo plano.

4.0.1. Estructura electrónica de los MH_x

El H al alojarse en los intersticios de un sólido genera un potencial atractivo, como consecuencia se crean nuevos estados a bajas energías, esto se refleja en la densidad de estados ya que aparece una nueva banda a alrededor de -8 eV bajo el nivel de Fermi [29, 30], esta nueva banda tiene un carácter de H significativo y también un carácter metálico. Esto surge de la hibridación de los orbitales del metal y el orbital 1s del H, esto es una característica general y ocurre en todos los sólidos hidrogenados [29].

En la fig. 4.2 se muestra un ejemplo de como se modifican las densidades de estados para cuatro tipos de metales; Paladio (Pd), Fe, Co y Ni, entre los cuales tres de estos, corresponden a metales ferromagnéticos tales como el Fe Co y el Ni. Al agregar H a estos sistemas, lo primero que se observa, es que aparece una nueva banda a bajas energías a alrededor de -8 eV, esta banda corresponde a los nuevos estados creados por el H, se puede observar que en ambos sistemas las bandas del metal hidrogenado cambian levemente su forma con respecto a las bandas del metal puro, ya que éstas se hacen más angostas, debido a que el hidrógeno aumenta el volumen del sistema [29, 31]. Cuando aumenta el volumen de un sólido la separación entre los distintos niveles de energía electrónica se hace menor, una consecuencia de esto es que los electrones se vuelven más localizados, se puede ver claramente en las densidades de estados fig. 4.2 al comparar la densidad de estados del metal puro y el metal con H.

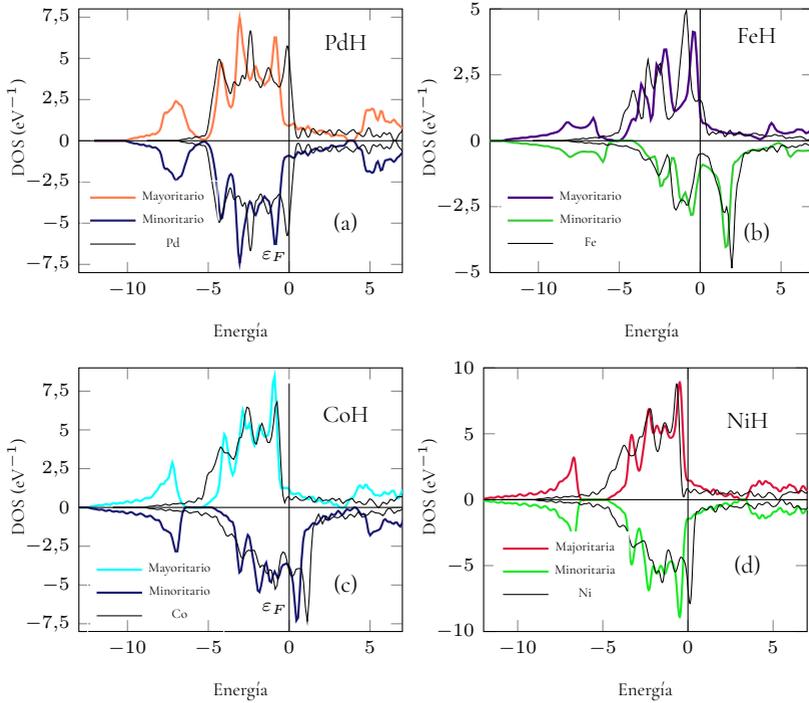


Figura 4.2: Densidad de estados (DOS) para los metales puros: Pd, Fe, Co y Ni (banda color negro), y los mismos metales hidrogenados (bandas a color): PdH (a), FeH (b), CoH (c) y NiH (d).

También se observa en todos los sistemas que la ocupación del nivel de Fermi cambia con respecto al metal puro, esto es debido a la hibridación de las bandas [29, 30, 32], siendo esto de gran relevancia en las propiedades magnéticas de los metales ferromagnéticos, ya que en general dependiendo de las formas de las bandas del metal y como éstas son llenadas con los electrones que aporta el H, los átomos del metal pueden aumentar o disminuir su m . En el caso del Pd se observa que el H no altera sus propiedades magnéticas debido a que las bandas de espín mayoritaria y minoritaria son iguales por lo tanto el m es cero. Sin embargo en el caso del FeH, CoH y NiH se observa claramente una modificación de las bandas, donde se observa que el FeH y CoH sigue siendo magnético a diferencia del sistema NiH se vuelve completamente paramagnético.

Cuando el H es alojado en el metal, parte de sus electrones pasan a formar parte del carácter

metálico del sistema, aumentado el número de electrones de valencia del metal, pero a la vez el protón queda apantallado por los electrones del sólido, esto quiere decir que si medimos la densidad de carga alrededor de un cierto radio entorno al átomo de H, encontraremos una mayor carga en comparación a la carga que se encontraría en un átomo de hidrógeno aislado en ese mismo radio. Por ejemplo; en la estructura $\text{NiH}_{0,25}$ la carga encontrada en una esfera atómica de radio $R=1.05$ a.u alrededor del H es de $0.53q$. Si calculamos la carga (Q_H) obtenida en un átomo de H aislado, integrando la densidad de carga del átomo de H en el estado base, dada por $\rho(r)=\frac{q}{\pi}e^{-2R}$ donde R es en a.u, se obtiene

$$Q_H = \int \rho(r) d^3r = q(1 - (1 + 2R + 2R^2)e^{-2R}), \quad (4.1)$$

evaluando esta expresión en $R=1.05$ a.u, se encuentra que $Q_H=0.36q$. Este resultado indica que existe un apantallamiento del H por los electrones del metal en el sistema $\text{NiH}_{0,25}$.

Otra forma bastante útil de estudiar el cambio de la estructura electrónica de los MH es mediante el análisis de la densidad de carga, ya que nos muestra directamente los orbitales que se involucran en la hibridación del metal con el H. A continuación se muestra la densidad electrónica del sistema $\text{NiH}_{0,125}$, para eso se usará una celda de 32 átomos de Ni y 4 de H como se muestra la fig.4.3, donde además se muestran los diferentes planos donde se analizará las densidades de carga.

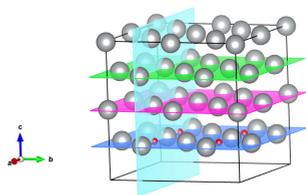


Figura 4.3: Super celda del sistema $\text{NiH}_{0,125}$. Las esferas color plomo y rojo representan los átomos de Ni y H respectivamente.

En la fig. 4.4 se muestra la diferencia de las densidades de carga $\rho(r)$, del sistema $\text{NiH}_{0,125}$, menos la densidad de carga de los átomos de Ni calculado al mismo volumen, en un plano que contiene 2 átomos de H en la dirección $[010]$ (plano color cian en la fig.4.3). En esta figura se observa que los peak 1s de los átomos de H están rodeados por oscilaciones de carga (la densidad de carga que rodea al protón está a una distancia de 0.6 \AA), esta carga proviene de los átomos de Ni y e incrementa la carga del orbital 1s de los H. Por otra parte se visualiza que en la región de los átomos de Ni, hay un aumento de la carga, esto se puede ver claramente en la imagen en un plano que se muestra en la esquina en la fig. 4.4. En la fig.4.5 se muestra la diferencia de las densidades de carga en el plano $[001]$, del sistema $\text{NiH}_{0,125}$ menos la densidad de carga de los átomos de Ni, en este plano no hay átomos de H vecinos a los átomos de Ni, (plano color verde en la fig.4.3). En esta figura se observa un aumento de la densidad de carga en los átomos de Ni en comparación a los

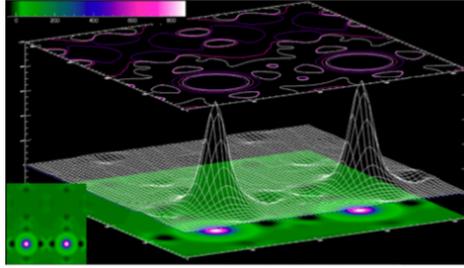


Figura 4.4: Diferencia de la densidad de carga de $\text{NiH}_{0,25}$ y Ni en el plano [010] en la celda mostrada en la fig.4.3 (color cyan). La imagen plana en la esquina inferior izquierda es la vista superior del mismo plano. El rango de barras de color es $[-50, 860]$ unidades de $\text{electrones}/\text{\AA} \times V_{sc}$, donde V_{sc} es el volumen de la super celda ($V_{sc} = 359.756 \text{ \AA}^3$).

Ni del metal puro, en promedio los átomos de Ni tienen más electrones en comparación al Ni puro, el nivel cero se muestra en color azul y los colores “rosa y blanco” muestran el aumento de la densidad en los orbitales $3d_{xy}$. En conclusión cuando el H es insertado en la

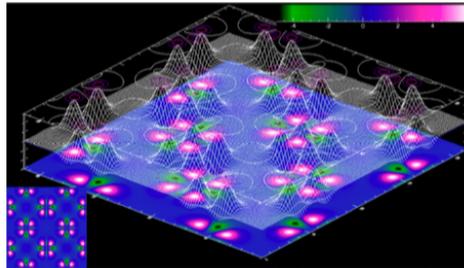


Figura 4.5: Diferencia de la densidad de carga de $\text{NiH}_{0,25}$ y Ni en el plano [001]. La imagen plana en la esquina inferior izquierda es la vista superior del mismo plano. El rango de barras de color es $[-5, 6]$ en unidades de $\text{electrones}/\text{\AA} \times V_{sc}$, donde V_{sc} es el volumen de la super celda ($V_{sc} = 359.756 \text{ \AA}^3$).

matriz metálica se forman nuevos estados a bajas energías, estos nuevos estados hibridizan con los estados de los átomos metálicos, generando una transferencia electrónica entre el H y el metal, como consecuencia se modifican las propiedades electrónicas y magnéticas de los metales. En el siguiente capítulo se estudiará el comportamiento del m de los metales Fe, Co y Ni en presencia de H.

Capítulo 5

Estabilidad Magnética de los Metales hidrogenados

En este capítulo se muestran los cambios del m en los MH_x . Para comenzar se realiza un análisis de los metales puros y se comparan los resultados en relación a datos ya reportados. Luego se estudian los cambios del m para las fases ferromagnéticas (FM), antiferromagnéticas (AFM) y no magnéticas (NM) de los MH_x . Estos resultados han sido calculados con técnicas “ab-initio” utilizando el programa VASP (Vienna ab initio simulation Package).

5.1. Estructura cristalina de los MH_x

En el estudio de las fases α y ε del Fe, se ha usado una celda de 16 átomos incluyendo 16 sitios intersticiales con simetría tetraédrica y octaédrica. En las fases γ y ε' se utilizó una celda con 4 átomos y 4 sitios intersticiales con simetría octaédrica, para la fase tetragonal I4/mmm se utilizó una celda con 4 átomos y 8 sitios intersticiales. Para estudiar las dos fases que presenta el Co, se han utilizado las celda ε y γ con 16 y 4 átomos de Co con sitios intersticiales con simetría octaédrica. En el Caso del Ni se ha utilizado una celda de 4 átomos con 4 sitios intersticiales. Los cálculos se realizan con una relación $c = \frac{8}{3} a$ y $c = 2 \times \frac{8}{3} a$ para la estructura ε y la estructura ε' respectivamente, cada una de estas estructuras se muestra en la fig. 4.1. Todas estas estructuras fueron relajadas. Los detalles computacionales se muestran en el apéndice A.

5.2. Estabilidad estructural y magnética de los metales puros

Como se mencionó en el capítulo 1, los metales Fe y Co presentan diferentes fases estructurales y magnéticas, dependiendo de la temperatura y presión. Experimentalmente se ha reportado que en el caso del Fe puro la fase α presenta una fase FM siendo esta fase la más estable y las fases ε , γ son NM [33, 34]. En la fig. 5.1 y 5.2 se muestra la energía total en función del volumen por átomo para las fases reportadas en los sistemas Fe, Co y Ni puros. Estos resultados fueron obtenidos a partir de una relajación electrónica más iónica y posteriormente una relajación electrónica en volúmenes cercanos al volumen de equilibrio. Las curvas fueron obtenidas ajustando la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [35, 36], a nuestros resultados obtenidos a partir de los cálculos DFT (puntos blancos). La expresión de la energía que se ajusta está dada por la ec. 5.1, también usando las ecuaciones de estados de Birch-Murnaghan se obtiene la presión y la entalpía.

$$E_T(V) = E_T(0) + \frac{9B_0V}{16} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[\left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right], \quad (5.1)$$

donde V , V_0 , B_0 , B'_0 son el volumen, el volumen de equilibrio, modulo de bulk y la derivada del modulo de bulk respectivamente.

En el conjunto de figuras 5.1, se observa que la fase α es la más estable y también se observa que la fase ε presenta menor energía en comparación a la fase γ . Las diferencia de energías entre las fases α - ε es de 80 meV y α - γ es de 160 meV, estos resultados están de acuerdo a estudios experimentales y otros trabajos de primeros principios [34][30].

Sin embargo cuando el Fe es hidrogenado, experimentalmente se han encontrado otras tres fases: ε' y I4/mmm ambas estructuras se han reportado ferromagnéticas y la fase cubica Pm-3m reportada débilmente magnética. Todas estas estructuras se han encontrado a altas presiones y temperatura.

En la fig. 5.1 (b) se muestra la curva de energía versus volumen para el Fe en su fase estable α y las nuevas fases reportadas en el Fe hidrogenado, se debe recordar que estas fases no han sido reportadas hasta ahora en el Fe puro. En la fig. 5.1 (b) se observa a simple vista que hay una mayor diferencia de energía entre la fase α y las nuevas fases en comparación a las fases mostradas en la fig. (a), estas diferencias son de alrededor de 130 meV, 480 meV y 770 meV para la fase ε' , I4/mmm y Pm-3m respectivamente. Esta gran diferencia de energía se debe a que estas fases no son estables en comparación con la fase α , en condiciones de temperatura y presión de ambiente.

Es interesante mencionar que el Fe puro en las fases ε' y la tetragonal I4/mmm no presentan

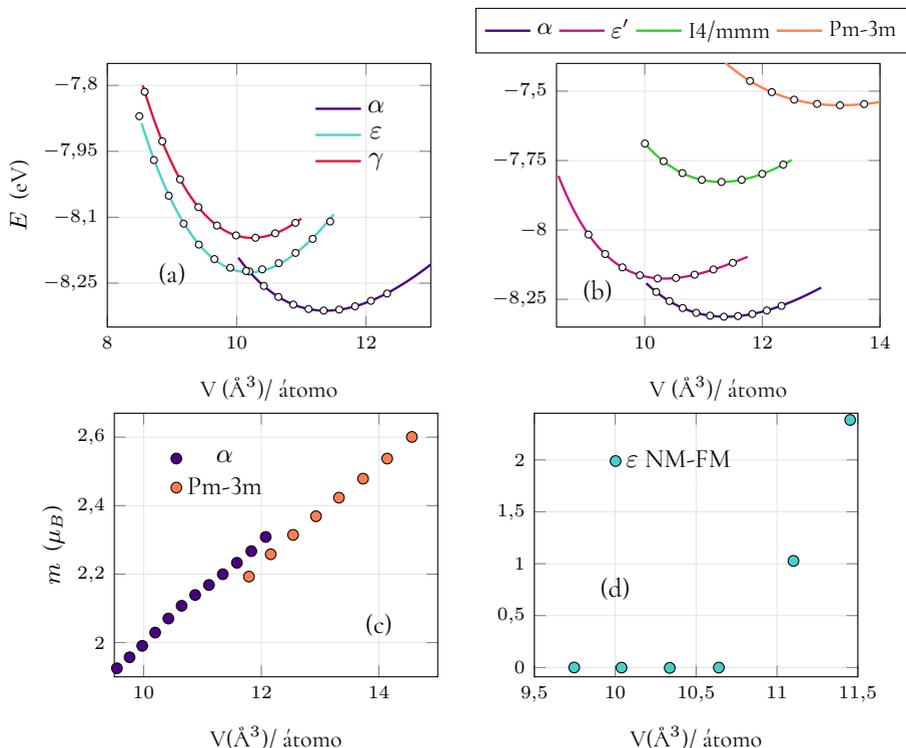


Figura 5.1: (a) y (b) Energía (E) v/s volumen (V) para el Fe, en las diferentes estructuras reportadas en el Fe puro y en las nuevas estructuras reportadas en el sistema FeH_x respectivamente. Fig. (c) y (d) muestran el m en función del volumen en la fase α y ϵ .

m , sin embargo la fase cúbica Pm-3m es FM y presenta un $m=2.4 \mu_B$ en su volumen de equilibrio de $V_0=13 \text{\AA}^3$, siendo este valor mayor al m encontrado en la fase α , de $m=2.2 \mu_B$ a un volumen de equilibrio de $V_0=11.5 \text{\AA}^3$, esto se observa en la fig. 5.1(c), donde se muestra el m para diferentes volúmenes en las fases FM del Fe. Se debe mencionar que el m encontrado en la fase Pm-3m en el Fe puro es completamente diferente al m reportado para esta fase en el sistema FeH_3 , donde se encuentra que es débilmente magnética [15].

El Co presenta dos estructuras, estas son la fases ϵ y γ ambas ferromagnéticas, siendo la fase ϵ la más estable en condiciones de presión y temperatura ambiente. En la fig. 5.2 se muestran los resultados de energía y m v/s volumen por átomo para las dos fases fig. (a) y (b) respectivamente. En esta figura se puede observar que la diferencia de energía es de

aproximadamente 20 meV, que es mucho menor a las diferencia de energía de las fases del Fe. También se observa que en el caso del Co la fase que presenta mayor m en el volumen de equilibrio no corresponde a la fase con mayor estabilidad como ocurre con el Fe.

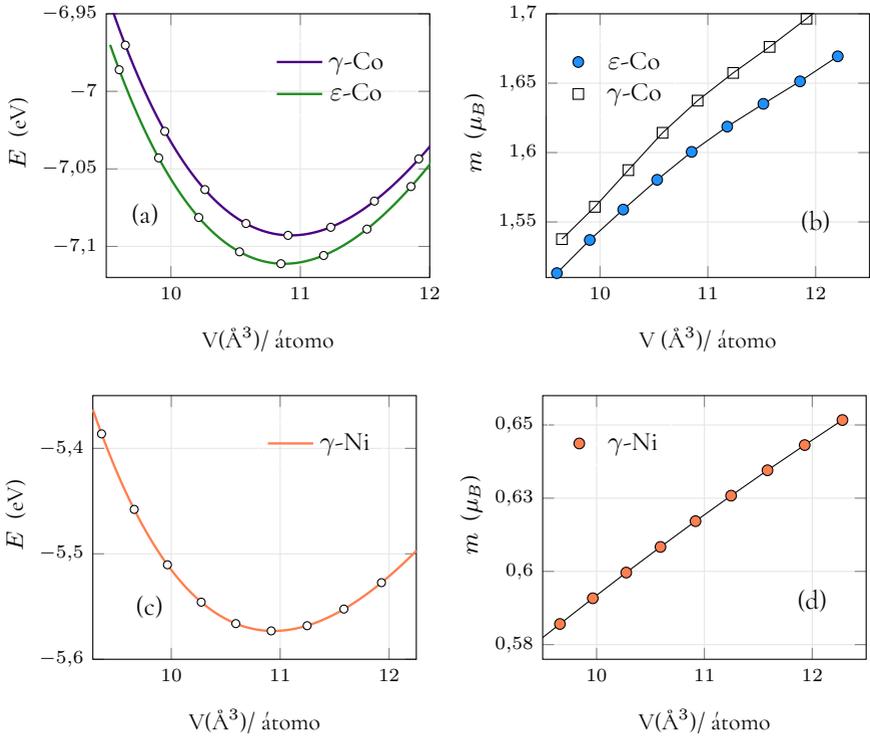


Figura 5.2: (a) y (c) Energía (E) v/s volumen (V) para las diferentes estructuras del Co y Ni, respectivamente. Fig. (b) y (d): m en función del volumen para el Co y Ni respectivamente.

En el caso del Ni presenta una fase γ estable en condiciones de presión y temperatura de ambiente. En el volumen de equilibrio de 10.93 \AA^3 presenta un $m=0.6 \mu_B$ fig. 5.2 (c) y (d) respectivamente. En el cuadro 5.2 se muestran los resultados obtenidos para el volumen en equilibrio para los metales puros anteriormente vistos y también se compara con los valores que han sido experimentalmente reportados y obtenidos con cálculos DFT.

Fase	V_0 (\AA^3)	V_0 (\AA^3) (Experimento)	Ref. (DFT).
Fe			
α	11.37	11.82	12.11, 11.37[30],[34]
ε	10.5	11.18	10.97, 10.19[30],[34]
γ	10.5	12.06	10.7, 10.26,[30][34]
Co			
ε	10.87	11.07	10.93[37]
γ	10.93	11.09	10.90[38]
Ni			
γ	10.93	10.99	10.90[38]

Cuadro 5.1: Muestra el volumen de equilibrio (V_0) por átomo obtenido de nuestros cálculos, experimentales y otros cálculos DFT.

5.3. Fases AFM en Fe

De las fases anteriormente vistas en el Fe, la fase ε se ha reportado experimentalmente obtenida a 13 GPa y a una temperatura cercana a los 500 K, en el caso de la fase γ se obtiene a temperaturas por sobre los 1042 K y ambas fases han sido reportadas como no magnéticas [8]. Sin embargo el magnetismo en la fase ε es un tema de actual discusión, debido a que los reportes experimentales señalan que los experimentos Mössbauer no muestran alguna evidencia de un “hyperfine splitting” por lo tanto no hay señal de un orden magnético en esta fase del Fe. Sin embargo estudios de espectroscopía Raman han mostrado un desdoblamiento anómalo en los modos activos Raman y estos son explicados por la existencia de un orden magnético. Otros estudios recientes han argumentado que la fase superconductora de este sistema puede ser causado por correlaciones magnéticas. Por lo tanto el magnetismo en la fase ε -Fe es un tema que aún no está del todo claro, una discusión sobre estas discrepancias en las observaciones experimentales se pueden encontrar en los siguientes artículos [39, 40, 41].

Por otra parte, los cálculos de primeros principios en las propiedades electrónicas de las fase ε y γ han reportado, que cuando los momentos magnéticos están ordenados en una configuración AFM los sistemas presentan un estado de menor energía en comparación a un cálculo NM o FM, con una diferencia de energía de aproximadamente 30 meV en ambas fases. La estabilidad de las fases magnéticas en la estructura ε , han sido ampliamente estudiadas y discutidas extensamente [42, 43, 41]. En el caso de la estructura γ , los cálculos DFT además predicen un comportamiento FM complejo, donde se pueden encontrar

estados magnéticos llamados “low-spin and high-spin”, donde la estabilidad de estas fases depende del volumen del sistema [30].

A continuación se estudia la estabilidad de las fases AFM del Fe en comparación a las fases FM y NM en la estructura ε y NM para la fase γ . Para esto se realizan cálculos DFT, partiendo desde una configuración AFM y FM. En la configuración AFM se considera que los átomos tienen espín opuesto perpendicular a la dirección [100] en ambas estructuras. Con el objetivo de estudiar la diferencia de energía entre estas fases magnéticas dado un mismo volumen, estos cálculos fueron realizados a un volumen fijo y considerando relajación sólo electrónica. Del resultado de nuestros cálculos AFM, se encuentra que el m medido, en cada átomo de la celda, en el volumen de equilibrio es de $1.29 \mu_B$ y $1.57 \mu_B$ para las fases ε y γ respectivamente.

En la fig.5.3 se muestran nuestros resultados de la energía en función del volumen por átomo para una configuración NM, FM y AFM, para las fase ε y γ ver fig. (a) y fig. (b) respectivamente. En estos sistemas se observa que la fase AFM es más estable en el volumen de equilibrio en comparación a las otras fases y que en ambos sistemas se tiene una transición de fase magnética desde un estado NM a un estado FM a un volumen de transición (V_T) de $V_T = 11.00 \text{ \AA}^3$ y $V_T = 10.00 \text{ \AA}^3$ en las estructuras ε y γ , esto se observa en el cambio del m para estas fases en la fig. 5.3 (c) y (d) respectivamente. Nuestros cálculos indican que las diferencias de energías entre la fase AFM y FM en el volumen de equilibrio son $\Delta E = 35 \text{ meV}$ y 31.82 meV , para la fase ε y γ respectivamente, estos resultados están en acuerdo con el m reportado en otros trabajos de primeros principios [30, 41, 44].

En la fig. 5.3 (e) y (f) se muestra la diferencia de energía ΔE en función del volumen para los sistemas ε y γ respectivamente. Para estos casos la diferencia de energía esta dada por:

$$\Delta E = E_{NM} - E_{AFM} \quad V \leq V_T \quad (5.2)$$

$$\Delta E = E_{FM} - E_{AFM} \quad V > V_T, \quad (5.3)$$

donde E_{NM} , E_{FM} y E_{AFM} son las energías en las fases NM, FM y AFM respectivamente (obtenidas de la fig. 5.3 (a) y (b)). Estos resultados nos indican que el sistema ε presenta una transición de fase magnética, ya que se pueden distinguir dos zonas; $\Delta E > 0$ y $\Delta E < 0$, esto indica que el sistema prefiere un orden AFM y FM respectivamente. Por otra parte, en la fase γ (fig. 5.3(f)) se observa que el sistema AFM siempre es más estable ya que $\Delta E < 0$ en todo el rango de volumen considerado.

En resumen hemos visto que las fases FM en el Fe son la fase α y la fase cubica Pm-3m. Las fases no magnéticas son la fase ε' y tetragonal I4/mmm y las fases AFM corresponden a las fases γ y ε . Es importante tener presente que solo se han observado experimentalmente las fases α , ε , γ y δ en Fe puro a diferentes presiones y temperatura como se muestra en

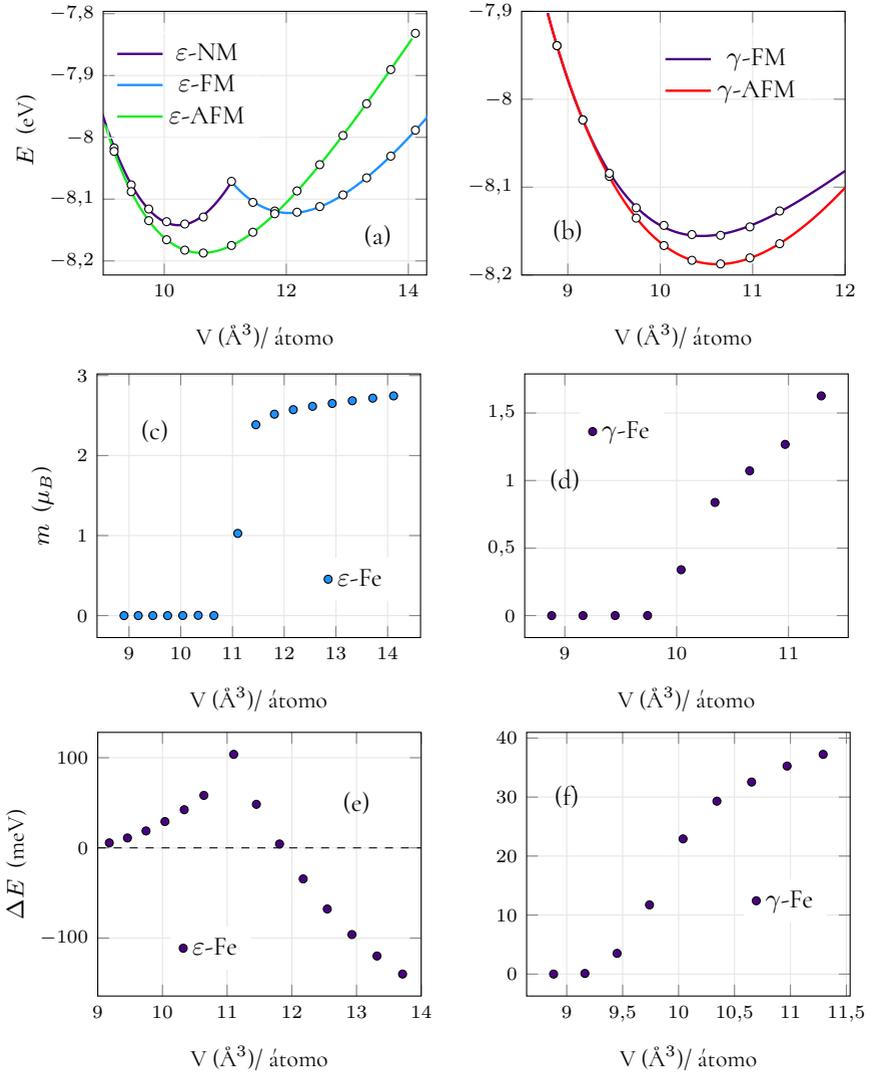
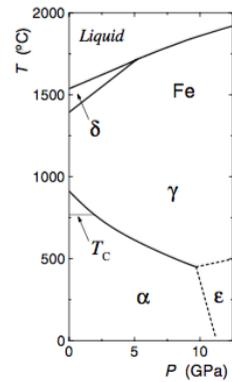


Figura 5.3: Energía (E) v/s volumen (V) por átomo para las fases NM, FM y AFM en el sistema ϵ (a) y γ (b). Las fig. (c) y (d) muestran el m por átomo v/s volumen para la fase ϵ y γ respectivamente. La fig. (e) y (f) muestran la diferencia de energía (ΔE) dado por el set de ec. 5.3, para las fases ϵ y γ respectivamente.

la fig. 5.4, sin embargo la fase δ no es estudiada en este trabajo. De estas estructuras reportado que la fase γ y ε son NM. Como se vio anteriormente los cálculos DFT predicen un estado AFM de mínima energía, esta discrepancia con respecto a los estudios experimentales ha sido ampliamente discutido y actualmente se acepta que estas estructuras presentan un estado magnético [43, 41].

Cuando se agrega H a los metales, en cada estructura vista anteriormente se modifican las propiedades electrónicas, alterando sus propiedades magnéticas y estructurales. Como consecuencia cambia la estabilidad de las fases mostradas en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3. Experimentalmente se ha reportado que la fase α -Fe se hace inestable a muy bajas concentraciones de H y se obtiene una transición de fase a una estructura metaestable ε [7, 9], esta estructura puede ser NM o FM, dependiendo de la concentración de H ($x < 1$) [8, 9]. Sin embargo cuando $x \approx 1$ se estabilizan las fases ε' y γ a altas presiones y temperaturas respectivamente, ver fig. 1.1. El estudio de estas fases ha sido una activa área de estudio tanto experimental como teórica. También como se mencionó durante el capítulo 1, durante estos últimos años se han encontrado nuevas estructuras para las concentraciones de $x=2$ y $x=3$, siendo estas la fase tetragonal I4/mmm y la fase cúbica Pm-3m respectivamente. Estas fases no existen en el Fe puro, como se observa en la figura 5.4, donde se observa que solo existen tres fases α , ε , γ y δ . El H además de afectar la estabilidad estructural de las fases del Fe, también altera las propiedades magnéticas ya que, como se vio en la fig. 5.1, las únicas fases FM son la fase α y la fase cúbica Pm-3m. Sin embargo cuando el Fe es hidrogenado a altas concentraciones se ha reportado que las fases ε , ε' y la tetragonal I4/mmm son FM [8, 15], en el caso de la fase γ no se ha reportado ordenamiento magnético [13] y la estructura cúbica Pm-3m se ha reportado débilmente magnética [15].



(a)

Figura 5.4: Fases del Fe [7]

En el Co y Ni, también se modifica su estructura electrónica cuando es hidrogenado, pero solo el Co presenta transiciones de fase estructurales y continua siendo FM para $x=1$. En el caso del Ni hidrogenado, no presenta transiciones de fase estructurales, ver fig.1.1. Sin embargo presenta una transición de fase magnética desde un estado FM a uno NM cuando $x > 0.5$.

Ahora que ya conocemos la estabilidad estructural y magnética de los metales magnéticos en su estado puro, a continuación se estudia como afecta la hidrogenación a las propiedades magnéticas y de estabilidad de estos sistemas. Para esto se introduce H en distintas concentraciones. Primero se calcula el m de las fases FM y AFM. Posteriormente se discutirán estos resultados.

5.4. Momento magnético en los sistemas MH_x

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para el m de los metales vistos anteriormente en presencia del H, donde éstos se disponen en la matriz metálica de acuerdo a lo señalado en la sección 5.1.

Los resultados de nuestros cálculos indican que en el caso de las estructuras del FeH_x pueden presentar fases FM, NM y AFM dependiendo la concentración de H y de la fase estructural. Para las fases estructurales del CoH_x se obtiene que el sistema es siempre FM independiente de la concentración de H, sin embargo en el caso del NiH_x el sistema puede ser FM o NM con la concentración de H. A continuación se muestra los detalles del m . Se comenzara con las fases FM y posteriormente con las fases AFM.

5.4.1. Fases FM en FeH_x

Fase $-\alpha$ Los cambios del momento magnético comienzan a bajas concentraciones de H, donde $m = 2.19 \mu_B$ (Fe puro) hacia un máximo de $m = 2.42 \mu_B$ a una concentración de $x = 0.375$ y luego linealmente decrece hasta $m = 2.0 \mu_B$ para FeH ($x = 1$), (círculos azules en la fig. 5.5 (a)).

Fase $-\epsilon'$ Los cálculos muestran una transición desde un estado no magnético a bajas concentraciones de H a un estado magnético en $x = 0.5$, con un $m = 2.27 \mu_B$ y luego decrece hasta un valor de $m = 1.98 \mu_B$ (triángulos invertidos rojos en la fig. 5.5 (a)).

Fase tetragonal $I4/mmm$

En la fig. 5.5 (b) se muestran el m v/s x , donde se han considerado concentraciones de $x = 0, 1, 1.25, 1.5$ y 2 . Para este sistema no se consideran concentraciones entre $0 < x < 1$, debido que esta fase solo es estable a altas concentraciones de H ($x > 1$). En este sistema se observa que para $x = 0$ el sistema es no magnético y en $x=1$ se observa una transición a un estado FM con un momento magnético de $m = 0.3 \mu_B$, al aumentar x , el m aumenta hasta $m = 1.7$ y luego decrece hasta $m = 2.0 \mu_B$ en $x = 2.0$.

Fase cúbica $Pm-3m$

En la fase cubica $Pm-3m$ del FeH_x se calcula el m para las concentraciones $x = 0, 1, 2$ y 3 . En la figura 5.5(b) se observa que el Fe puro en esta fase tiene un $m=2.42$ y en la presencia de H, m disminuye a $2.2, 1.70$ y 0.6 , para $x=1, 2$ y 3 respectivamente.

Se debe recordar que de las estructuras FM antes mencionadas, experimentalmente han sido obtenidas la fase ϵ' -FeH, tetragonal $I4/mmm$ FeH_2 y la fase cúbica $Pm-3m$ FeH_3 . En

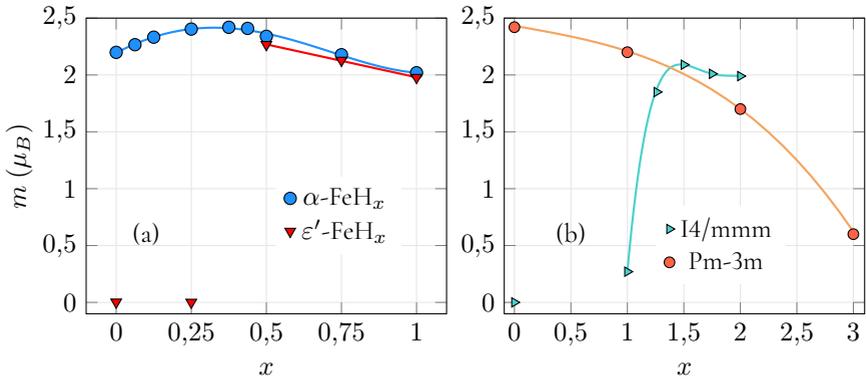


Figura 5.5: (a) m para las fases FM- α - FeH_x y NM-FM ϵ' - FeH_x . Fig (b) m para la fase tetragonal I4/mmm y cúbica Pm-3m FeH_x para altas concentración de H. Las líneas corresponden al ajuste polinomial dado por las ecuaciones que se muestran en el Apéndice B.

el cuadro 5.3 se muestra los valores del momento magnético en el volumen de equilibrio y se comparan con las referencias experimentales y los cálculos DFT para estos sistemas con el objetivo de comparar nuestros resultados.

En este cuadro se puede distinguir que para altas concentraciones de H a excepción del FeH_3 , los sistemas presentan un m cercano al m del Fe en su estado puro $m = 2.2 \mu_B$ sin embargo estas estructura experimentalmente son obtenidas en una rango de altas presiones y temperaturas [8, 15].

En la fig.5.6 se muestra el cambio de la energía y el m v/s el volumen por átomo (V) para las tres estructuras que han sido reportadas experimentalmente [8, 15]. Estas curvas se ajustaron con la ecuación de estado de Birch-Murnaghan, dada por la ec.5.1. En este conjunto de figuras se pueden distinguir los siguientes comportamientos. Se observa que hay un apreciable aumento de volumen cuando el sistema pasa de $x = 1$ a $x = 2$ con una diferencia de alrededor de $\Delta V = 4.0 \text{ \AA}^3$, sin embargo hay una leve diferencia de $\Delta V = 0.2 \text{ \AA}^3$ en el volumen de equilibrio entre los sistemas con concentración $x = 2$ y $x = 3$. Se puede observar también que las estructuras FeH y FeH_2 presentan un m del mismo orden del sistema α - Fe ($m=2.2 \mu_B$). Sin embargo el sistema FeH_3 presenta una fase débilmente FM con un $m = 0.6 \mu$ con una diferencia de $\Delta E = 24.0$ (meV) con la fase NM. Estos resultados están de acuerdo con los resultados experimentales que predicen un débil ferromagnetismo pero no se ha reportado experimentalmente en valor del m exacto y los cálculos de primeros principios hacen referencia a que esta fase es NM [15].

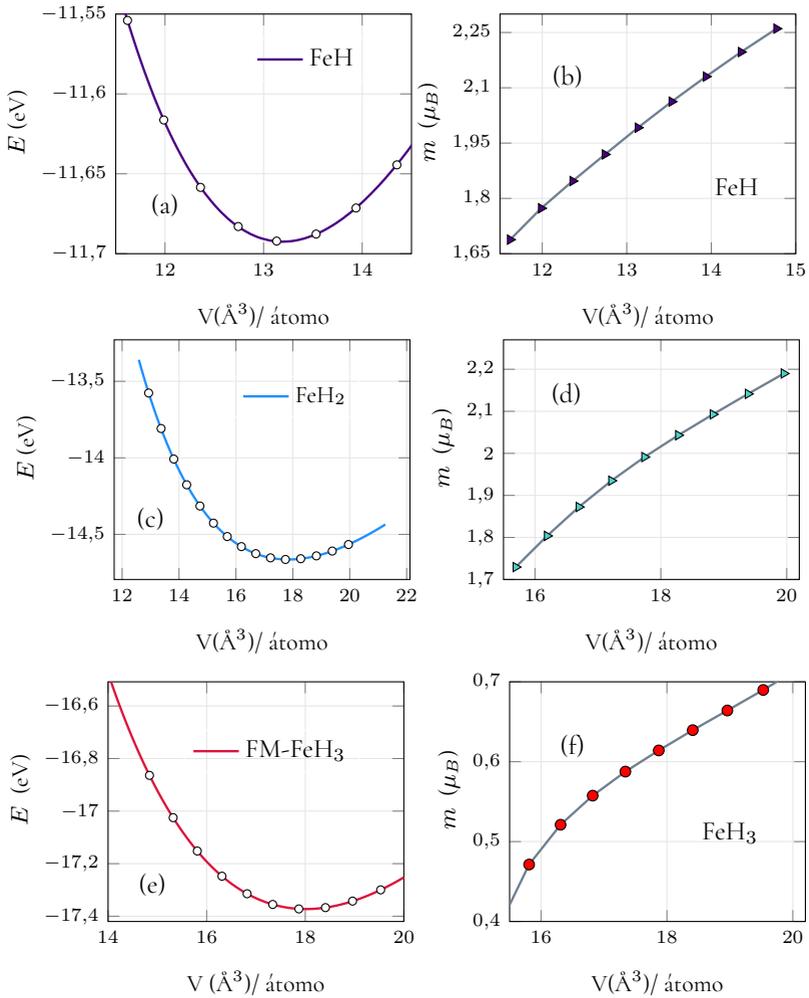


Figura 5.6: Energía (E) y m vs volumen (V) por átomo, para los sistemas (a),(b) FeH, (c),(d) FeH₂ y (e),(f) FeH₃.

Sistema	V_0 (\AA^3)	m (μ_B)	Ref
FeH			
Nuestros Res.	13.13	2.0	
Experimental	13.90	2.2	[7][15]
ab initio	14.00	2.0	[30]
FeH₂			
Nuestros Res.	17.74	2.1	
Experimental	16.97	2.2	[15]
ab initio	17.90	2.1	[15]
FeH₃			
Nuestros Res.	17.87	0.6	
Experimental	16.97	-	[15]
ab initio	17.90	-	[15]

Cuadro 5.2: Muestra el volumen de equilibrio (V_0) y m por átomo para los sistemas FeH, FeH₂ y FeH₃ obtenido con nuestros y resultados, experimentalmente y otros trabajos DFT.

5.4.2. CoH_x y NiH_x

En el sistema CoH_x, nuestros resultados indican que el m disminuye linealmente en función de x para ambas fases del Co hidrogenado, esto se observa en la fig. 5.7, en donde se muestra que a partir de $m=1.61 \mu_B$ en ε -Co y un $m = 1.64 \mu_B$ para γ -Co, el m disminuye a aumentar la concentración de H, hasta alcanzar un $m = 1.28 \mu_B$ y $m = 1.19 \mu_B$ en $x = 1$, en las fases ε y γ respectivamente.

En el caso del NiH_x el m disminuye linealmente al igual que en CoH_x, pero a diferencia de este, el Ni al ser hidrogenado alcanza un estado no magnético cuando la concentración de H aumenta. La transición desde un estado FM-NM se obtiene cuando la concentración de H $x \approx 0.65$. En el cuadro 5.3 se comparan nuestros resultados y referencias experimentales y obtenidas mediante cálculos de primeros principios en los sistemas CoH y NiH. En ambos casos se observa que hay una concordancia en los cálculos DFT y los datos experimentales.

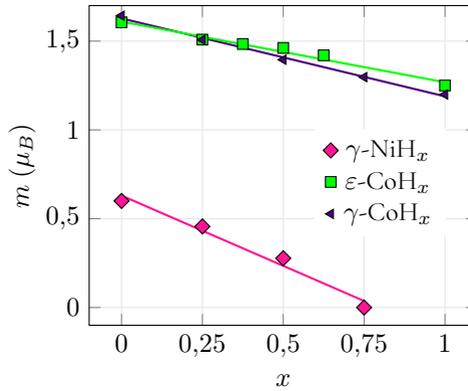


Figura 5.7: m para los sistemas CoH_x en sus fases ϵ , γ y el sistema NiH_x en su fase γ . Las líneas corresponden a los ajustes dados por las ecuaciones mostrado en el apéndice B.

Sistema	V_0 (\AA^3)	m (μ_B)	Ref
γ-CoH			
Nuestros Res.	12.7	1.2	
Experimental	12.76	1.24	[16][38]
ab initio	12.66	1.1	[45]
γ-NiH			
Nuestros Res.	13.00	0	
Experimental	12.87	0	[6]
ab initio	12.56	0	[29, 31]

Cuadro 5.3: Muestra el volumen de equilibrio (V_0) y m por átomo para los sistemas CoH y NiH.

5.5. Fases AFM en FeH_x

El objetivo de esta sección es estudiar el cambio del m en la fase AFM del sistema $\varepsilon\text{-FeH}_x$. Para esto se realizan dos diferentes tipos de ordenamientos AFM en los espines de los átomos de Fe. Luego se introduce H en ambos sistemas, en las concentraciones de $x=0.06, 0.125, 0.25, 0.44, 0.5, 0.75$ y 0.8 . A partir de esto se determina cuál de estas configuraciones tiene la menor energía. Posteriormente se estudia la estabilidad de la fase AFM con respecto a la fase FM para cada concentración. En la figura 5.8, se muestran las dos configuraciones AFM de los espines en los átomos de Fe; donde en (a) los espines se ordenan AFM perpendicular a la dirección $[100]$ y en (b) se ordenan AFM de forma paralelo al eje c , a estas configuraciones en la literatura se les conocen con el nombre de afmII y afmI respectivamente [41, 43].

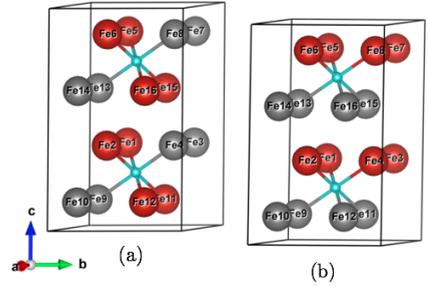


Figura 5.8: (a) y (b) Configuración afmII y afmI respectivamente.

Al realizar el cálculo de ambos sistemas para el Fe puro se obtiene como resultado que el sistema afmII converge a un estado AFM con un m por átomo de $1.28 \mu_B$ en su volumen equilibrio de $V_0 = 10.50 \text{ \AA}^3$ y el sistema afmI converge a un estado NM en su volumen de equilibrio de $V_0 = 10.02 \text{ \AA}^3$ y se hace AFM para volúmenes mayores a $V > 11.00 \text{ \AA}^3$. Con respecto a la estabilidad de los sistemas, se encuentra que la fase afmII es más estable que la afmI ver fig. 5.9, estos resultados están en acuerdo con los estudios realizados por Steinle-Neumman et al. quien realizó un completo estudio sobre las posibles configuraciones AFM en el sistema $\varepsilon\text{-Fe}$ donde concluye que la fase afmII es más estable en comparación a la fase afmI, NM y también a otras configuraciones [41, 43].

A continuación en ambos sistemas se agregará H y se estudia si hay cambios en la estabilidad de las configuraciones afmII y afmI en función x .

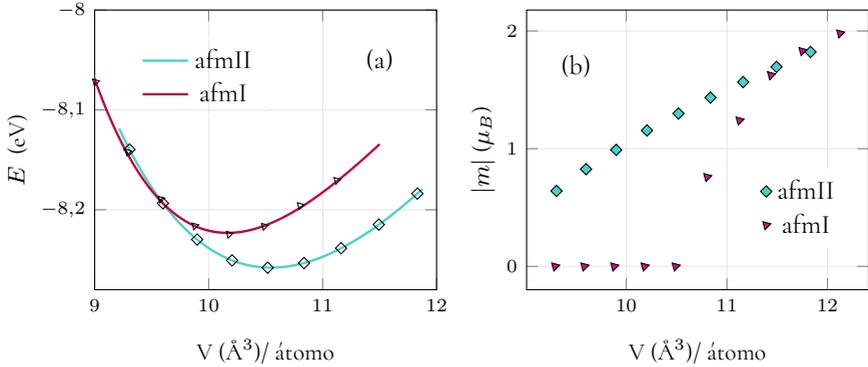


Figura 5.9: (a) y (b) Energía (E) y m v/s el volumen (V) por átomo para las fases magnéticas afmI y afmII en el sistema ε -Fe.

Al agregar H en los sistemas afmI y afmII, se encuentra que la diferencia de energía ΔE entre estas fases disminuye en función de x , esto se observa en la figura 5.10 (a). En esta gráfica se distingue el siguiente comportamiento; A bajas concentraciones ($x = 0.06, 0.125, 0.25, 0.375$ y 0.44) se encuentra que $\Delta E < 0$, esto indica que la fase afmII continúa siendo la fase más estable y a concentraciones $x = 0.5$ y 0.75 se observa que $\Delta E > 0$, esto muestra que la fase afmI se hace más estable en relación a la fase afmII.

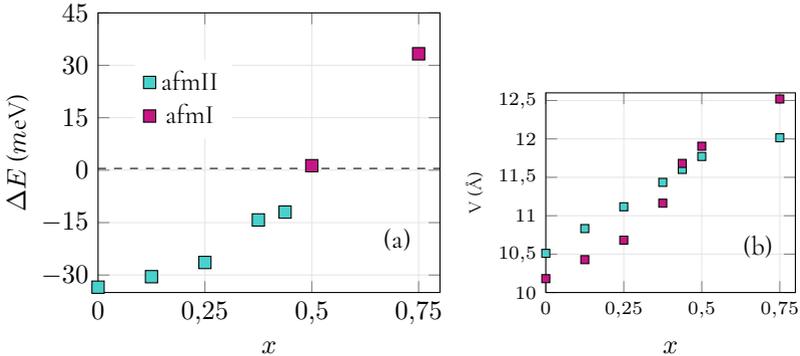


Figura 5.10: (a) y (b) Diferencia de energía (ΔE) y volumen (V) por átomo de hidrógeno respectivamente, entre las configuraciones afmII y afmI en función de x .

Con respecto a los cambios del m del Fe en estas dos fases magnéticas, se encuentra que su magnitud es levemente modificada al aumentar la cantidad de H. En la fig. 5.11 (a) (símbolos

configuración	d_{H-H} (Å)	E (eV)
c ₁	2.45	-8.66072
c ₂	4.73	-8.65789
c ₃	5.89	-8.65688

Cuadro 5.4: Muestra los valores de la energía (E) por átomo en el sistema $FeH_{0,125}$, para tres configuraciones de H, donde d_{H-H} es la distancia entre los H.

de círculos), se muestra el m en cada átomo de Fe, para la configuración afmII. Al agregar 1 H al sistema (símbolos cuadrados) el m por átomo puede levemente aumentar y disminuir. En este caso m disminuye en los átomos de Fe cercanos al H. Si se agrega un segundo H el m depende de la distancia entre los hidrógenos, como se muestra en la fig. 5.11 (b), para 3 distancias entre los H, las distancias se muestra en la tabla 5.4.

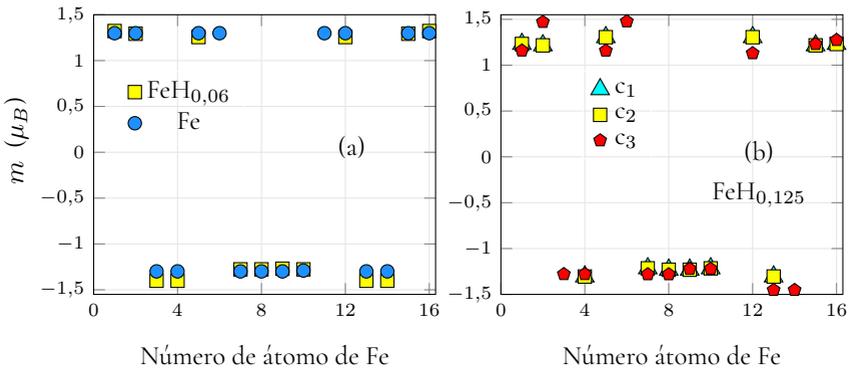


Figura 5.11: m por número átomo de Fe en la celda, para las siguientes concentraciones: (a) $x = 0.06$ y (b) $x = 0.125$ en tres configuraciones diferentes c_1 , c_2 y c_3 de H.

Con respecto al m del sistema afmI, este se hace AFM a una concentración de $x = 0.37$, con un $m \approx 1.0 \mu_B$ (por cada átomo de Fe) a un volumen de $V = 11.16 \text{ \AA}^3$. Esta transición al estado AFM es debido a la expansión del volumen inducido por el H, ya que la fase afmI adquiere un m a un volumen de $V \approx 11.00 \text{ \AA}^3$ ver fig.5.9 (b).

En lo que, sigue aumentamos la concentración de H para estudiar el cambio del m por átomo de Fe tanto en el sistema afmI y afmII. En las figuras 5.12 se muestra el m para cada átomo de Fe, obtenido en ambas configuraciones (los símbolos cuadrados y diamantes in-

dican el m para la configuración afmI y afmII respectivamente). En estas figuras se puede distinguir el siguiente comportamiento: Fig. (a), a una concentración de $x = 0.44$ los sistemas presentan un m de aproximadamente $1.5 \mu_B$ y $1.6 \mu_B$ para la configuración afmII y afmI respectivamente, siendo el sistema de configuración afmII la más estable (ver fig. 5.10). Para $x = 0.5$ se puede observar que m en el sistema con configuración afmI, alcanza un m cercano a $m \approx 1.7 \mu_B$. Sin embargo en la configuración afmII, el m disminuye levemente, siendo más estable energéticamente el sistema de configuración afmI.

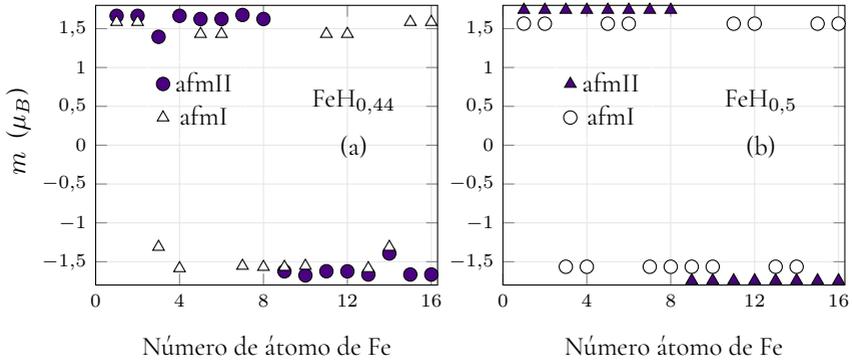


Figura 5.12: m por número átomo de Fe para las dos configuraciones, afmII (círculos) y afmI (triángulos) y para los sistemas FeH_x con $x = 0.44$ y 0.5 , fig. (a) y (b) respectivamente. Los símbolos a color indican la estabilidad magnética del sistema.

En resumen a bajas concentraciones ($x = 0.06, 0.125, 0.25, 0.375$ y 0.44) el sistema es más estable cuando los espines se ordenan con la configuración afmII y para las concentraciones $x > 0.5$ el sistema prefiere la configuración afmI.

5.5.1. Transición de fase magnética AFM-FM en ε - FeH_x

Para determinar el rango de x en el cual el sistema ε - FeH_x presenta una transición de fase magnética desde una fase AFM a una FM, se realizan cálculos FM para las mismas concentraciones anteriores, es decir $x = 0, 0.06, 0.125, 0.25, 0.375, 0.44, 0.5, 0.75$ y 0.8 . Posteriormente se estudia la diferencia de energía con respecto a la fase AFM en su configuración más estable. En la figura 5.13 (a) se muestran los resultados de la estabilidad magnética entre las fases AFM y FM en función de x , donde $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$, en esta gráfica se observa que el sistema ε -Fe ($x = 0$) es AFM y esta fase se mantiene para concentraciones $x < 0.44$ y por sobre esta concentración el sistema se estabiliza en una fase FM, alcanzando un m máximo de $2.25 \mu_B$ en $x = 0.5$ y luego disminuye hasta alcanzar $m = 2.0 \mu_B$ en $x = 1$, esto se muestra en la fig.5.13 (b)

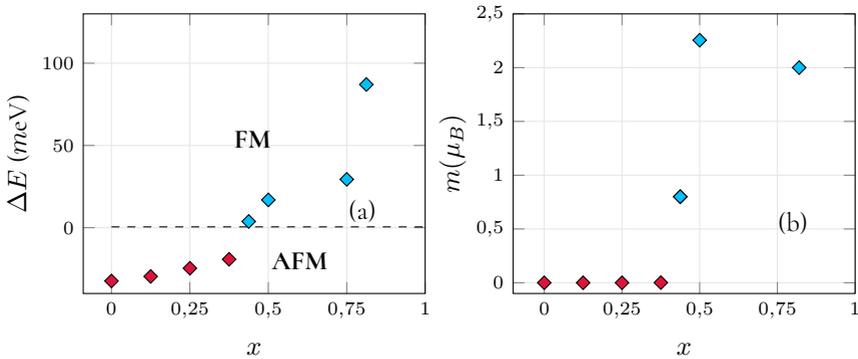


Figura 5.13: (a) Diferencia de energía (ΔE) entre la fases AFM y FM del sistema ε - FeH_x en función de x . Fig.(b) m en función de x .

Nuestros resultados indican que la transición de fase a un estado FM se obtiene en $x = 0.44$ con un $m=0.8 \mu_B$. A esta concentración se encuentra que la diferencia de energía entre la fase AFM y FM es de $\Delta E = 3$ meV. Al alcanzar $x = 0.5$ la diferencia de energía aumenta a 20 meV siendo este valor más considerable para discriminar entre ambas fases. Sin embargo recordemos que experimentalmente han sido reportadas la fase NM- $FeH_{0.42}$ y la fase FM- $FeH_{0.8}$. A continuación se estudian las condiciones de estabilidad en el sistema $FeH_{0.5}$ en tres diferentes fases magnéticas AFM, NM y FM en función del volumen.

Al calcular el cambio de la energía versus volumen en el sistema $FeH_{0.5}$ se encuentra que esta presenta tres fases a diferentes volúmenes como se puede ver en la figura 5.14 (a), en donde se observa que la fase FM presenta una mayor estabilidad en comparación a las fases

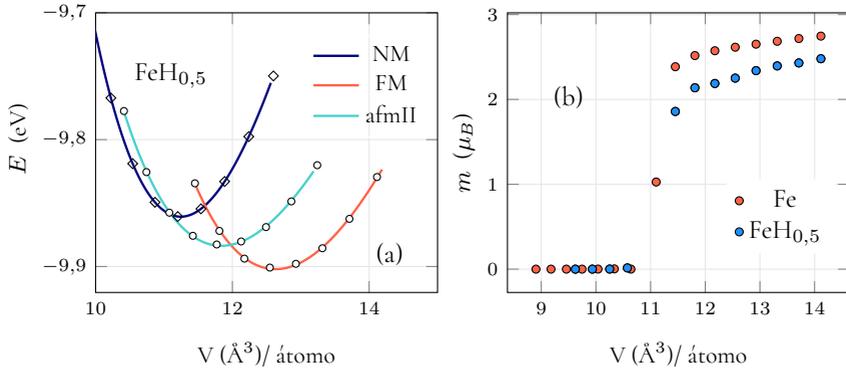


Figura 5.14: (a) Energía (E) en función del volumen (V) por átomo para los tres ordenamientos magnéticos presente en la fase ε -FeH_{0.5}. Fig. (b) m en función del volumen por átomo para el sistema ε -Fe y ε -FeH_{0.5}.

AFM y NM, con una diferencia de energía en el volumen de equilibrio de 20 meV y 40 meV respectivamente, también se observa que la fase AFM es más estable que la fase NM, con una diferencia de energía de 20 meV.

Debemos recordar que el sistema ε -Fe presenta una transición de fase a un estado FM a un $V \approx 11.45 \text{ \AA}^3$, y a un $V = 12.25 \text{ \AA}^3$ el sistema minimiza su energía ver fig.5.3 (a), donde también se observa que la fase AFM es la que presenta una mayor estabilidad en el volumen de equilibrio. Por otra parte el sistema FeH_{0.5} es FM a un volumen de equilibrio de $V \approx 12.5 \text{ \AA}^3$ siendo esta fase es más estable en comparación a la AFM (ver fig. 5.14 (a)). Por lo tanto podemos concluir que el efecto del H es estabilizar la fase FM en la estructura ε -FeH _{x} . En la fig. 5.14 (b) se muestra el m en función del volumen, en esta figura se observa que el sistema con H presenta un menor momento magnético en comparación del Fe puro al mismo volumen.

5.5.2. γ - FeH_x

Para este sistema se estudia la estabilidad de las fases AFM y FM en una celda con cuatro átomos de Fe. Los resultados indican que el sistema es AFM para $x < 0.25$ y por sobre este valor se hace más estable la fase FM.

Para estudiar el m del γ - FeH_x en su fase FM, se realiza el cálculo en una celda con 16 átomos de Fe y una concentración de hidrógeno de $x=0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.65, 0.75$ y 1. Los resultados muestran que el sistema alcanza un m máximo de $m=2.43 \mu_B$ en $x=0.25$ y luego disminuye monótonamente hasta un valor de $m=2.1 \mu_B$ en $x=1$. Estos resultados están de acuerdo con otros trabajos de primeros principios [30], sin embargo experimentalmente no se ha reportado un orden magnético [13, 14].

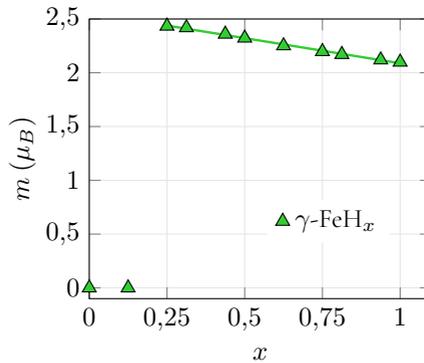


Figura 5.15: m por átomo en función de x , sistema γ - FeH_x

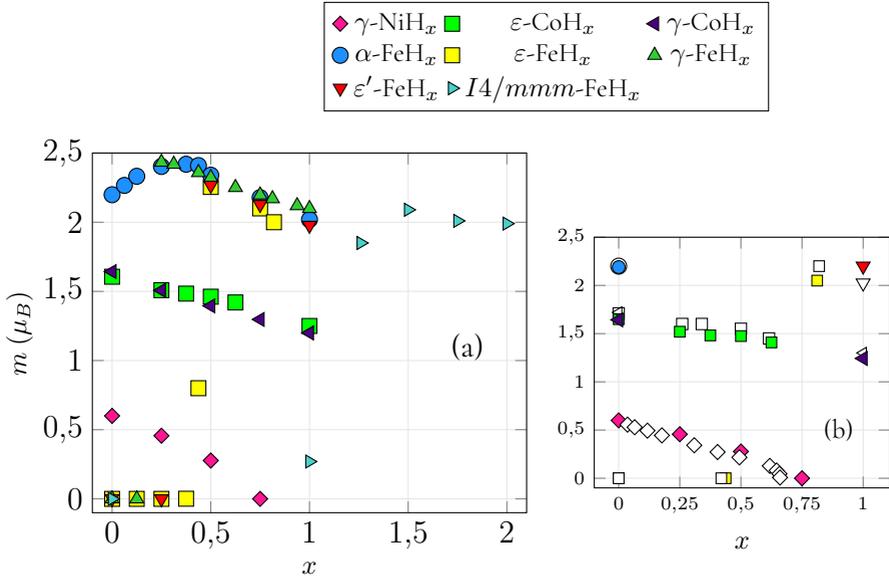


Figura 5.16: (a) m en función de x para cada una de las fases estudiadas en FeH_x , CoH_x y NiH_x ($x < 2$). Fig. (b) se muestran nuestros cálculos del m para las estructuras que han sido reportadas experimentalmente (símbolos de colores) y sus respectivos m obtenidos experimentalmente (símbolos blancos).

En resumen se observa que el m puede aumentar, disminuir y pasar abruptamente desde un estado AFM o NM a un estado FM en función de x . En la fig. 5.16 muestra el m obtenido para todos los sistemas MH_x ($x < 2$) en función de la concentración y su comparación con los datos experimentales.

A continuación se estudia el cambio de volumen de los metales cuando se inserta el H en los sitios intersticiales a diferentes concentraciones y se relaciona el cambio del momento magnético.

5.5.3. Cambios de Volumen

Como se mencionó en el capítulo 3, la inserción de H dentro de una red metálica causa un aumento de volumen, experimentalmente se ha reportado que este valor es de aproximadamente de $\Delta V = 3.0 \text{ \AA}^3$ por átomo de H [12], este valor varía un poco según el metal y su estructura. A continuación se presentan los resultados del cambio del volumen en los

sistemas MH_x dado por; $\Delta V = V_0(x) - V_0(0)$,

donde $V_0(x)$ y $V_0(0)$ son los volumen de equilibrio dada la concentración x y del metal puro respectivamente.

Sistema FeH_x :

El volumen de equilibrio por átomo metálico para cada x se muestra en la fig. 5.17 (a) y (b) para las bajas y las altas concentraciones respectivamente. De estos resultados obtenemos los cambios de volumen (ΔV) dado para cada estructura. En las estructuras hexagonales, se encuentra que el $\Delta V = 2.85 \text{ \AA}^3$ y 2.7 \AA^3 para las fases ϵ' y ϵ respectivamente. En las estructuras cúbicas; la fase γ presenta un $\Delta V = 2.7 \text{ \AA}^3$ siendo mayor en comparación al aumento de volumen de $\Delta V = 2.2 \text{ \AA}^3$ en la fase α . Sin embargo la estructura tetragonal I4/mmm presenta una mayor expansión de volumen en comparación a las otras estructuras, con un $\Delta V = 3.2 \text{ \AA}^3$.

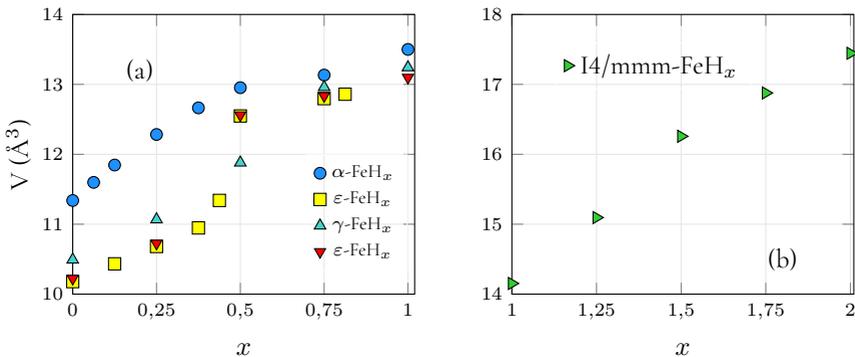


Figura 5.17: Volumen (V) por átomo de Fe en función de x en las fases α , ϵ , γ , ϵ' en la figura (a) y en la estructura tetragonal de espacio grupal I4/mmm en la figura (b).

Sistema CoH_x y NiH_x

En la fig 5.18 (a) y (b) se observa un incremento lineal del volumen con x para ambas fases del Co y Ni hidrogenado, de estas figuras se obtiene que el cambio de volumen para el CoH_x es de $\Delta V = 1.86 \text{ \AA}^3$ y 1.74 \AA^3 en sus fases ϵ y γ respectivamente. En el caso del Ni se encuentra que la expansión del volumen en su fase γ es de $\Delta V = 1.6 \text{ \AA}^3$. Siendo estos valores menores a los encontrados en el FeH_x .

En resumen se ha obtenido una tendencia del volumen en función de la concentración de H para las diferentes estructuras estudiadas. En estos sistemas se observa que tanto para el

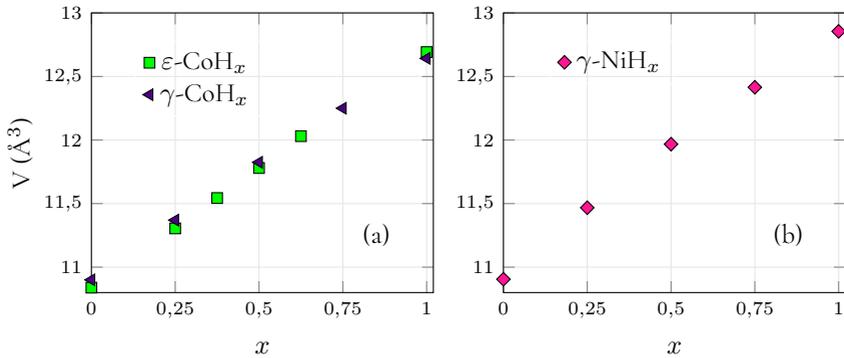


Figura 5.18: (a) y (b) Volumen (V) por átomo de Co en función de x en las fases ϵ , γ en CoH_x y γ NiH_x

CoH_x y NiH_x el aumento del volumen es lineal con la concentración de H ver fig. 5.18, estos resultados están de acuerdo con los resultados experimentales tanto para el Co y Ni hidrogenados [6, 16, 38]. En el caso del FeH_x se observa que el volumen siempre aumenta con x al igual que los sistemas CoH_x y NiH_x , sin embargo la tendencia del volumen en función de x es diferente en cada fase estructural del sistema FeH_x . Nuestros resultados indican que la fase α presenta un ΔV menor en comparación a las otras fases. En el apéndice A se muestra la tabla con los valores del volumen por átomo para cada concentración de H.

Capítulo 6

Estabilidad Estructural del Sistema FeH_x .

Hasta ahora se ha reportado como cambian las propiedades electrónicas de los MH_x sin preocuparnos cual es la fase estructural que minimiza la energía en función de la concentración de H. A continuación se estudia la estabilidad de las fases estructurales del sistema FeH_x en función de x ($x < 1$) a $T=0\text{K}$, donde se determinan las concentraciones críticas en las cuales los sistemas se hacen inestables debido a la presencia del H. Posteriormente se estudia las condiciones para obtener la transición de fase en el sistema α - ε en el sistema FeH_x .

6.1. Estudio de la estabilidad sistema α - FeH_x a $T=0$.

A temperatura de 0 K, la estabilidad estructural de los MH_x depende de la concentración de H y de la distorsión que este genera en cada una de las celdas y varía para cada una de las estructuras. En todas las concentraciones estudiadas, los resultados muestran que a bajas concentraciones ($x < 0.5$) la fase α es más estable que las fases ε , ε' , γ , esto se muestra en la fig. 6.1, (a),(b) y (c) respectivamente, donde se muestra la diferencia de energía por átomo entre los sistemas comparadas con la fase α , esta dada por

$$\Delta E = E_\alpha - E_y, \quad (6.1)$$

donde $y = \varepsilon$, ε' y γ , respectivamente. Donde se considera que el sistema α es más estable en comparación a las otras fases cuando $\Delta E < 0$.

En este conjunto de figuras, se pueden observar los siguientes comportamientos; En el sistema α - ε (a), se encuentra que el sistema α es más estable para $x < 0.5$. En los sistemas α - ε y α - γ , el sistema α es más estable hasta $x \approx 0.55$ y $x \approx 0.65$ fig. (b) y (c) respectivamente. Sin embargo estas fases experimentalmente son obtenidas a altas presiones y temperaturas [7][8][14].

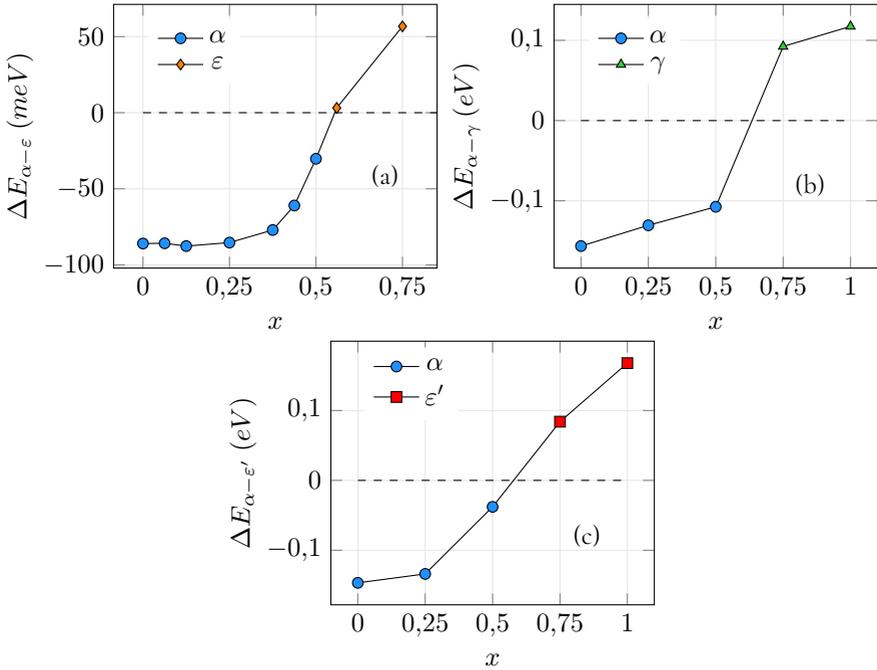


Figura 6.1: Diferencia de energía entre la fase α con las fases ε , γ ε' .

Como se puede observar la estabilidad de las fases a $T=0$ K, dependen de la concentración de H. En las siguientes secciones se continuará estudiando la transición α - ε . Para esto primero se realiza un estudio de estos sistemas con diferentes configuraciones de H en la matriz metálica, con el objetivo de determinar cómo la configuración del H afecta a la estabilidad de los sistemas cuando $x = 0.5$.

La tabla 6.1 contiene 3 filas, donde la primera corresponde al sistema α - $FeH_{0.5}$ y esta a la vez contiene 3 filas, donde cada una de las filas indica tres diferentes arreglos de H en

la matriz metálica, a estos se les etiqueta c_1 , c_2 y c_3 . La configuración c_1 corresponde a una configuración homogénea de los H, esto quiere decir que la super celda se formo a partir de la celda unitaria con 2 átomos de Fe y 1 de hidrógeno. Las configuraciones c_2 y c_3 se realizaron con los H ubicados de forma aleatoria en posiciones no equivalentes en la super celda. Las otras dos filas corresponden al sistema ε -FeH $_{0,5}$. Cada una de estas filas se realizo con dos tipos de arreglos en la distribución de H, donde las configuraciones c_1 y c_2 que indican una configuración homogénea y no homogénea de los H de forma análoga a lo que se realizo en α -FeH $_x$. Para cada una de estas configuraciones se encuentran los 3 tipos de fases magnéticas AFM, FM y NM.

configuración	Energía (eV)	V_0 (Å)
α -FeH $_{0,5}$		
c_1	-9.60127	13.0706
c_2	-9.91649	13.2256
c_3	-9.93109	13.0538
ε -FeH $_{0,5}$ c_1 :		
afmII	-9.88267	11.7713
afmI	-9.88395	11.905
FM	-9.90086	12.5481
NM	-9.86666	11.20
ε -FeH $_{0,5}$ c_2 :		
afmII	-9.85993	11.6562
afmI	-9.85852	11.8887
FM	-	-
NM	-9.84951	11.25

Cuadro 6.1: Muestra la energía (E) y volumen de equilibrio (V_0) por átomo para diferentes configuraciones de H, para el sistema α y ε FeH $_{0,5}$.

En la tabla 6.1 en el sistema α -FeH $_x$, se observa que hay una diferencia de aproximadamente 0.3 eV entre el sistema c_1 , c_2 y c_3 , siendo estos dos últimos de menor energía con respecto al sistema con configuración c_1 . Es decir que la mínima energía se obtiene ubicando a los H de forma no homogénea en el sólido. Sin embargo el sistema ε -FeH $_{0,5}$ presenta una variación en la energía entre c_1 y c_2 de aproximadamente 0.03 eV. Por lo tanto si comparamos las configuraciones que presentan la menor energía entre estas dos estructuras se puede confirmar que la fase α es más estable en comparación a la fase ε , a una concentración de $x=0.5$.

Una de las posibles razones de la diferencia de energía en el sistema $\alpha\text{-FeH}_x$ es debido a la deformación de la red, en los sistemas c_2 y c_3 el sistema presenta una distorsión tetragonal en cambio el sistema c_1 presenta una simetría cubica. Se puede concluir que la distorsión tetragonal es lo que permite que se genere la transición ($\alpha\text{-}\varepsilon$), esto esta en acuerdo a estudios donde modelan la transición $\alpha\text{-}\varepsilon$ en el Fe y FeH [46, 47]. Ya que si comparamos las configuraciones c_1 (sistema homogéneo), el sistema ε siempre tiene menor energía por lo tanto no hay transición de fase.

A continuación se estudiará la transición $\alpha\text{-}\varepsilon$ $\text{FeH}_{0,44}$ ya que esta fase se ha encontrado experimentalmente por [7, 8].

6.2. Transición $\alpha\text{-}\varepsilon$ en Fe y $\text{FeH}_{0,44}$

Como se mencionó en el capítulo 1, experimentalmente se ha reportado que las transiciones de fase de los sistemas $\alpha\text{-}\varepsilon$ en FeH_x , ocurren en un rango de presión y temperatura entre 7-9 GPa y 500-700 K respectivamente. A continuación se estudiará bajo que presión la fase ε a $x = 0.44$ se estabiliza en relación a la fase α , debido a que a $T = 0$ la fase α es más estable ver fig. 6.1 (a). Para esto primero se realizará al igual que el sistema $\text{FeH}_{0,5}$, tres posibles ordenamientos de H en la fase ε con el objetivo de estudiar la transición estructural en la configuración de menor energía. Las energías obtenidas para las diferentes configuraciones (c_1 , c_2 y c_3) se muestran en la tabla 6.2.

configuración	Energía (eV)	V_0 (Å)
$\varepsilon\text{-FeH}_{0,44}$		
c_1	-9.6761	11.6031
c_2	-9.67462	11.6088
c_3	-9.65877	11.57

Cuadro 6.2: Muestra la energía (E) y volumen de equilibrio (V_0) por átomo para diferentes configuraciones de H, para el sistema afmII $\varepsilon\text{-FeH}_{0,44}$.

En el conjunto de figuras 6.2 se muestra, la energía total por átomo de Fe en función del volumen en los sistemas, $\alpha\text{-FM}$ y $\varepsilon\text{-NM}$ y AFM, para los casos del Fe puro (a) y $\text{FeH}_{0,44}$ (b) (en la configuración c_1). En estas figuras se observa que la fase más estable para el Fe a $T=0$ es la estructura α , con una diferencia de energía con la fase ε de 80 meV. Al incorporar H en el sistema a la concentración de $x = 0.42$, se observa en la fig. 6.2 (b) que el sistema α continua siendo más estable, pero la diferencia de energía entre estas fases disminuye a 60 meV (con la fase afm- ε).

Ya conocida la estabilidad del sistema $\text{FeH}_{0,44}$, se estudia la presión de transición entre las fases α y ε esto se obtiene calculando la energía libre de Gibbs, que esta dada por:

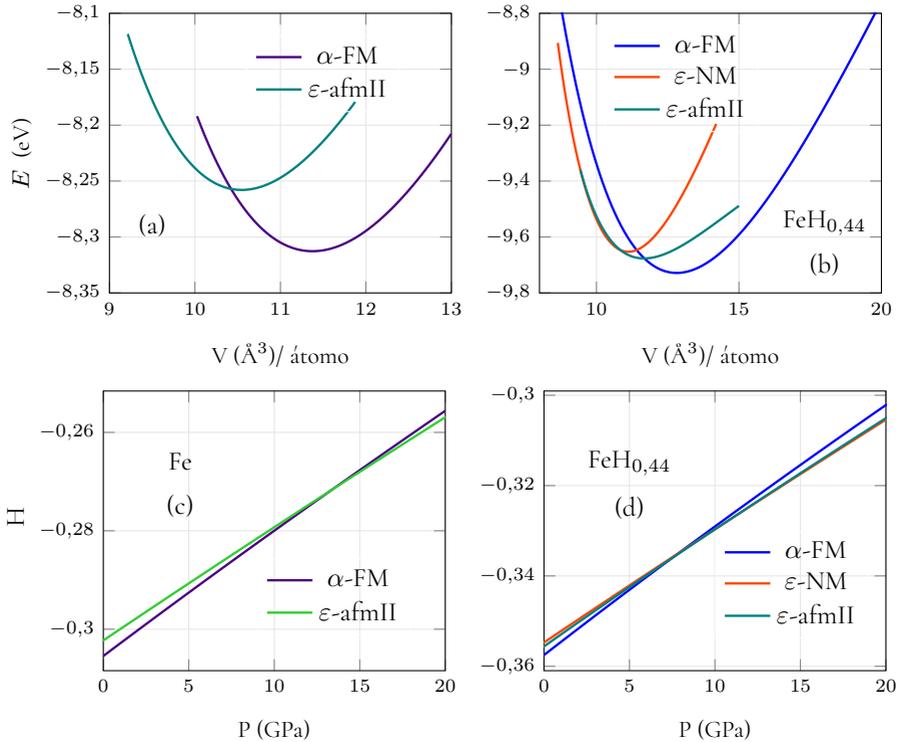


Figura 6.2: Energía (E) en función del volumen (V) por átomo (primera fila) y la entalpía (H) en función de la presión (P) (segunda fila): Para los sistemas α -Fe y ε -Fe (a) y (c) y los sistemas α - $\text{FeH}_{0,44}$ y ε - $\text{FeH}_{0,44}$ (b) y (d) respectivamente.

$$G(P, T) = E_{elect}(V) - TS + PV, \quad (6.2)$$

donde a $T=0$ K, la energía libre de Gibbs equivale a la entalpía (H), dada por

$$H(P, V) = E_{elec}(V) + PV, \quad (6.3)$$

donde $E_{elec}(V)$ es la energía electrónica obtenida de primeros principios dada en la figura 6.2(a). Dada una presión la estructura mas estable es aquella que tiene la menor entalpía. La presión de transición es encontrada cuando la Entalpía de ambas fases son iguales.

En la fig. 6.2 (c) y (d) se muestra la entalpía versus presión que corresponden a la fase α y ε del sistema Fe y $FeH_{0,44}$, donde se observa que a bajas presiones la fase más estable es la α y que a $P=14$ y $P = 8$ GPa se hace más estable la fase ε , estos cálculos están de acuerdo con los experimentos realizados en la transición α - ε , donde se obtiene esta fase a una $P=13$ GPa presión y a $P=9$ GPa en los sistemas Fe y $FeH_{0,44}$ respectivamente [8].

Capítulo 7

Discusión: Momento magnético de los sistemas MH_x .

En este capítulo se discute el comportamiento del m obtenido en los MH_x y se compara nuestros resultados con la curva de Slater Pauling. Se propone un modelo analítico tipo Stoner para explicar el cambio del momento magnético en el sistema FeH_x y NiH_x .

Como se vio en el capítulo 3, cuando los átomos de H se alojan en los lugares intersticiales de una red metálica, se crean nuevos estados electrónicos a bajas energías con respecto del nivel de Fermi. Esto es una consecuencia del potencial de Coulomb que es generado por cada protón en los sitios intersticiales. Por otra parte estos nuevos estados electrónicos hibridizan con los estados electrónicos de los átomos metálicos vecinos, en particular, se encuentra la mezcla de los orbitales 1s-3d. Como consecuencia de esta hibridización, la energía de bandas puede aumentar o disminuir, esto depende de si la transferencia de carga afecta a la banda de espín mayoritario o minoritario, conduciendo a un aumento o disminución del momento magnético respectivamente. Estos argumentos consideran que el volumen del sistema permanece fijo. Por otro lado, como se vio en los capítulos anteriores, cuando los átomos de H se insertan en los lugares intersticiales de la matriz metálica, aumenta el volumen de la red. Esta expansión de volumen produce una localización de las bandas electrónicas para ambos espines, esta localización en general favorece la estabilidad de la fase ferromagnética.

Por lo tanto, respecto a los cambios del m , la inclusión de los átomos de H causan dos efectos que afectan las propiedades magnéticas, la transferencia electrónica del H al metal

que en general hace disminuir el magnetismo y el efecto del aumento del volumen que produce una localización electrónica que favorece al magnetismo. Para visualizar y cuantificar la contribución del H en los cambios del momento magnético se realizaron los cálculos considerando un volumen fijo en los sistemas MH_x e igual al volumen de equilibrio correspondiente al átomo metálico puro (V_M), así como también se calculó el m del metal puro al volumen de equilibrio de los MH_x . En la figura 7.1 se muestra los resultados obtenidos en ambos casos para los sistemas α -FeH $_x$, CoH $_x$ y NiH $_x$, en esta figura se observa que el momento magnético obtenido a un volumen fijo, es menor (puntos negros) en comparación a m obtenido en MH_x (puntos de colores) fig. 7.1. También se observa en esta figura, el momento magnético de los metales puros al volumen de equilibrio obtenido para cada x en los sistemas MH_x y este aumenta considerablemente a altas concentraciones en comparación al momento magnético de los sistemas MH_x . Este resultado nos indica que al agregar H al sistema, el m siempre disminuye en comparación al m obtenido en el metal puro al mismo volumen de equilibrio.

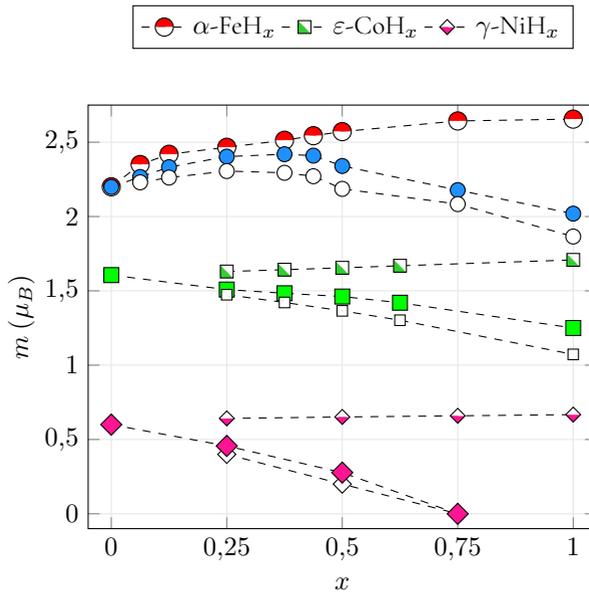


Figura 7.1: m por átomo en función de x , considerando tres casos en los MH_x : Metal puro al volumen de equilibrio de los MH_x (símbolos de dos colores), MH_x al volumen del metal puro (símbolos blanco), y m de los MH_x en su respectivo volumen de equilibrio (símbolos a color). Para las fases α -FeH $_x$, ϵ -CoH $_x$ y γ -NiH $_x$.

Con el objetivo de explicar los cambios del m , de los metales hidrogenados en función de la concentración de hidrógeno, los resultados obtenidos se comparan con el m de aleaciones metálicas de la curva de Slater Pauling (SP) fig. 3.2, previamente explicada en el capítulo 3. Al superponer nuestros resultados 5.16 con la curva de SP, se obtiene la fig. 7.2, donde se muestra m , en función del número de electrones de valencia del sistema (N). Este número N de electrones de valencia efectivo fue introducido en la llamada aproximación de d-banda rígida [9]. Esta aproximación ha sido usado para explicar los cambios del m en los metales hidrogenados. En este modelo $N = N_M + \eta x$, donde N_M es el número de electrones de valencia del átomo metálico y η es un parámetro de ajuste que representa la cantidad de electrones que se transfieren desde el H al metal, en otras palabras en este modelo el cambio del momento magnético se debe al llenado de las bandas "3d", sin cambiar la forma de las bandas. En trabajos experimentales se ha encontrado que el parámetro $\eta \approx 0.5$ [7]. En nuestro trabajo a diferencia de los cálculos realizados en trabajos experimentales, el valor de η es determinado de nuestros cálculos de primeros principios sin necesidad de hacer ajustes y éste es definido como:

$$\eta = 1 - Q_H \quad (7.1)$$

donde Q_H es la carga electrónica del H al interior de una esfera con el radio de Wigner Seitz para el H en el sistema considerado. Sin embargo en este modelo debemos tener presente que el valor de η se obtiene sin ajustes, pero es una aproximación de carga transferida al metal, ya que la distribución electrónica es en todo el metal, es decir los electrones se transfieren a los orbitales atómicos y a los intersticios, siendo la mayor parte de la transferencia a la banda de valencia de los metales. A partir de nuestros cálculos se obtiene, que el parámetro $\eta \approx 0.45$ para el Fe, Co y Ni en las fases α , ε , ε' y γ . En las fases I4/mmm y Pm-3m del FeH_x se considero un $\eta = 0.39$ y 0.5 respectivamente. Podemos ver que estos valores son aproximadamente la mitad del valor obtenido ($\eta = 1$), para las aleaciones metálicas. Al superponer los resultados del m en función de x dado en la fig. 5.16, con la curva de SP dado en 3.2, se obtiene la fig. 7.2 donde $N = N_M + \eta x$, ($N_{Fe} = 8$, $N_{Co} = 9$, $N_{Ni} = 10$) en esta curva podemos distinguir el siguiente comportamiento del m :

En el caso del sistema $\alpha\text{-FeH}_x$, se puede distinguir un comportamiento creciente y decreciente del m en función de N , pasando por un máximo valor cuando N es alrededor de 8.2 electrones. Los elementos que se encuentran localizados en la parte ascendiente de la curva de SP, tales como el Fe tienen incompleta la banda de espín mayoritaria, por lo tanto el momento magnético requiere más análisis, debido a que en este tipo de casos las reglas de Hund tienen un papel crucial en el sólido ya que los niveles de energía deben ser calculados correctamente para que los niveles electrónicos sean llenados correctamente (par espín up y down). De nuestros cálculos podemos ver que en la región donde m incrementa, el nivel de Fermi, está sobre la banda de espín minoritario ver fig. 7.3 (a) y (b), este resultado es una indicación de la estabilidad estructural del sistema (similar a los llenados de las capas electrónicas de un átomo). En estos casos el llenado de las bandas es en la banda de espín

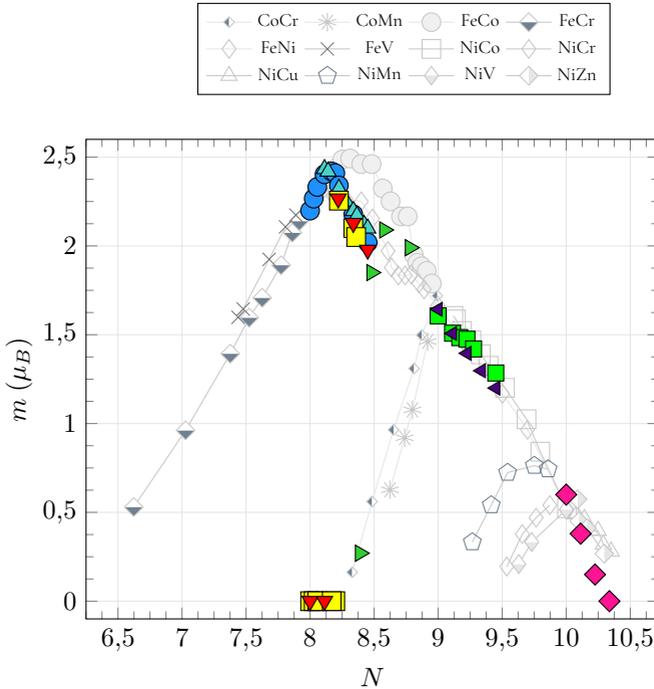


Figura 7.2: m para MH_x y la curva de Slater-Pauling v/s número de valencia $N=N_M+\eta x$, donde $N_M=8$ (Fe), 9 (Co) y 10 (Ni) [48].

mayoritaria como se muestra en la fig. 7.3 (a) y (b), como consecuencia aumenta el momento magnético del sistema, como se muestra en la fig.7.2 ($N = 8$ hasta $N = 8.16$). Después de cierta concentración la banda de espín mayoritaria comienza a ser llenada, como se muestra en la fig. 7.3 (c). Sin embargo los metales que están localizados en la parte descendiente de la curva de SP, tales como las aleaciones de Co y Ni disminuye su m con la concentración de H debido a que la banda de espín mayoritaria está completa con 5 electrones [48].

En resumen, el m de los sistemas FeH_x presentan los siguientes comportamientos: El m incrementa con el número de electrones de valencia (N) hasta alcanzar el valor máximo de $m = 2.42 \mu_B$ con $N = 8.16$ electrones (i.e $x = 0.375$), ver fig. 5.16 (a). Este valor es comparable con $m = 2.45 \mu_B$ obtenidas en las aleaciones de FeCo, con $N = 8.3$ electrones. Para $N > 8.16$ el m comienza a disminuir hasta alcanzar el valor de $2.1 \mu_B$ con $N = 8.44$ electrones de valencia ($x = 1$). El m disminuye porque la banda de espín mayoritaria se completa en $x = 0.375$; para concentraciones mayores se comienza a llenar la banda de espín minoritaria,

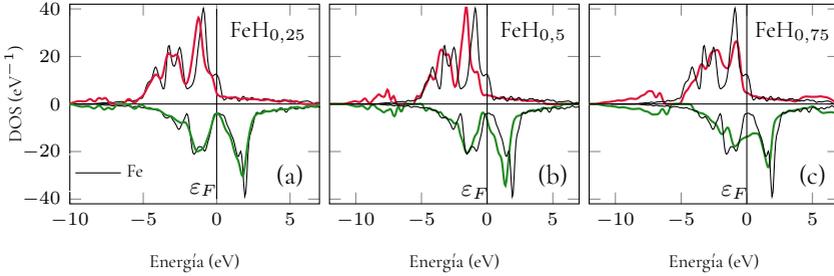


Figura 7.3: Densidad de estados (DOS) para el Fe puro (línea color negro) y FeH_x para las concentraciones $x = 0.25$ (a), $x = 0.5$ (b), $x = 0.75$ (c). En el Fe y $\text{FeH}_{0.25}$ el nivel de Fermi está en un mínimo en la banda de espín minoritario y en $\text{FeH}_{0.5}$ la banda de espín minoritario es parcialmente llenada. En $x = 0.75$ la DOS está completamente deformada.

esto se puede ver en la fig.7.3 (c) a una concentración de $x = 0.75$.

La tendencia de m es independiente de la fase estructural de FeH_x . Sin embargo es interesante analizar en detalle lo que ocurre en la fase $\varepsilon\text{-FeH}_x$, ya que ésta presenta tres transiciones de fase magnéticas, donde estas se pueden entender mediante el análisis de la densidad de estados. En la fig. 7.4 se puede observar los siguientes comportamientos; al incluir el H a una concentración de $x = 0.25$, las bandas son levemente modificadas 7.4 (a) (líneas a color) con respecto a DOS del $\varepsilon\text{-Fe}$ (línea negra) y al aumentar la concentración a $x = 0.44$, se observa que las bandas se comienzan a modificar, como se muestra en la fig. 7.4 (b). En esta figura también se puede visualizar que se comienza a llenar el nivel de Fermi tanto en la banda de espín mayoritario como minoritario, pero no lo suficiente para satisfacer el criterio de Stoner y hacer que el sistema sea FM, esto ocurre cuando x tiende a 0.5. En la fig.7.4(c) con $x = 0.5$, se observa que el sistema presenta un estado ferromagnético con la banda de espín mayoritario completa, a esta concentración el sistema presenta valor máximo del $m = 2.2 \mu_B$ (ver fig.5.16). Por sobre esta concentración se comienza a llenar la banda de espín minoritario, como se puede ver en la fig.7.4(c) y como consecuencia el m disminuye hasta $m=2.05 \mu_B$, ver fig. 5.16. Estos resultados están en acuerdo con otros trabajos de primeros principios realizados para el FeH, CoH y NiH [30, 45, 49, 32, 50]

En resumen se observa que el m de las distintas fases del FeH_x para $x < 1$ tienen la misma tendencia del m de las aleaciones de la curva de Slater Pauling, sin embargo para altas concentraciones de H $x > 1$ desde $N = 8.4$ hasta $N = 9$ se observa que el momento magnético no se ajusta exactamente a la curva de SP. La Razón de esto, se debe a que la curva de SP está hecha para aleaciones metálicas cuya estequiometría es igual o menor, por lo tanto para la

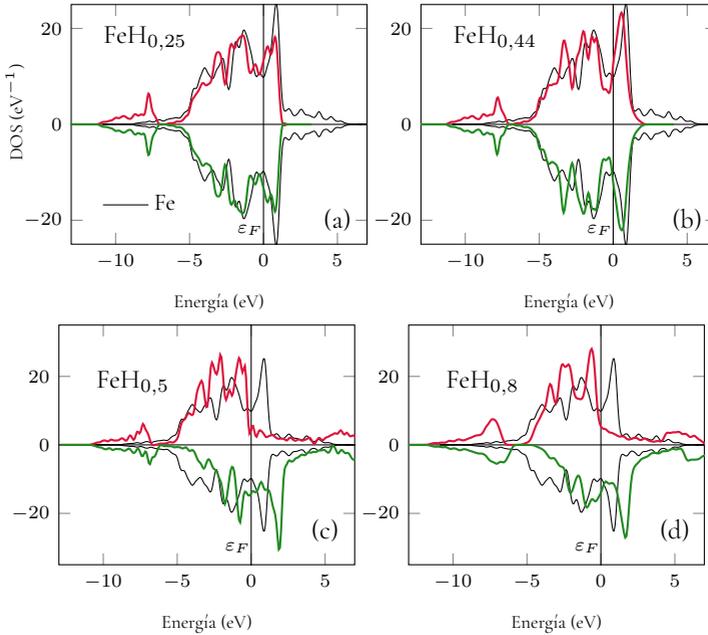


Figura 7.4: Densidad de estados (DOS) para el ε -Fe puro (banda color negro) y DOS de los sistemas ε - FeH_x (banda color) para las fases AFM y FM cuando $x = 0.25$ (AFM)(a) y $x = 0.44$ (AFM)(b), $x=0.5$ (FM) (c) y $x=0.8$ (FM) (d).

fase $I4/mmm$ al ser de altas concentraciones no se ajustan a la curva de SP.

En los casos del CoH_x y NiH_x , la banda de espín mayoritario está completa, por lo tanto la banda de espín minoritario es la que se modifica al aumentar la concentración de H, esto se puede ver en la densidad de estados mostrada en la fig.7.5, para diferentes x en cada fase de estos sistemas.

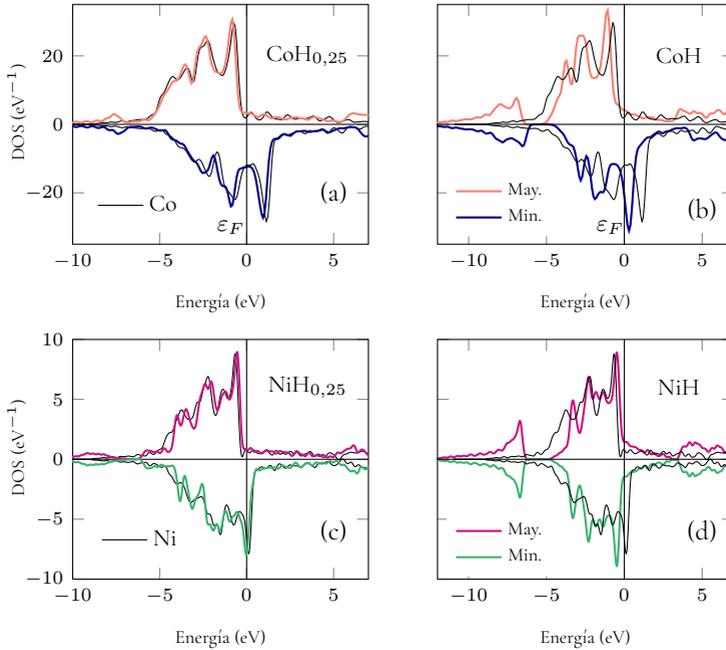


Figura 7.5: Las figuras a color indican la densidad de estados de los sistemas $\text{CoH}_{0,25}$ (a) y CoH (b), $\text{NiH}_{0,25}$ (c) y NiH (d). Las figuras en negro indican la densidad de estados del metal puro. La notación May. y Min. indican las bandas de espín mayoritaria y minoritaria respectivamente.

7.1. Modelo de Stoner para sistemas con impurezas.

El modelo de Stoner considerando impurezas a sido usado como una nueva formulación en el estudio de materiales los que pueden convertirse en ferromagnéticos al ser dopados, por ejemplo películas de TiO_2 dopadas con Fe [51]. Inicialmente el modelo de Stoner fue utilizado principalmente para el estudio de metales de transición [26] y diferentes tipos de aleaciones. Sin embargo este modelo ha sido extendido a materiales en base a carbón tales como grafeno, fullerenos dopados tanto con impurezas magnéticas como no magnéticas [52], también ha sido utilizado en otro tipo de sistemas tales como CaB_6 [53], CaB_2C_2 [54]. El modelo de Stoner es útil cuando el mecanismo por el cual surge el orden magnético contiene alguna de las siguientes componentes.

- La banda asociada a los defectos o impureza deben contener una alta densidad de estados en el nivel de Fermi.
- Una transferencia de carga entre Metal-Impureza.
- Una integral de exchange asociado a los estados de la Impureza.

Al tener la densidad de estados de un sistema, es muy conveniente modelar los cambios que ésta presenta debido a los efectos de una impureza, con un modelo de Stoner debido a que todos los efectos del intercambio y correlación están considerados dentro del parámetro I . A continuación se presenta un modelo de Stoner modificado con una impureza para modelar los cambios de las propiedades magnéticas de los sistemas NiH_x y FeH_x .

7.1.1. Modelo de Stoner en NiH_x

En esta sección se propone un modelo de tipo Stoner para explicar la pérdida del momento magnético del Ni hidrogenado a medida que aumenta la concentración de hidrógeno en los sitios intersticiales. A través de este enfoque, se puede explicar de forma analítica los resultados obtenidos mediante primeros principios, tales como; la reducción del exchange splitting y a que el nivel de Fermi se mantenga en un lugar de alta densidad de estados.

El modelo consiste en que el H, cuando es alojado en los intersticios del metal ferromagnético, aporta una cantidad de electrones η a la banda mayoritaria y minoritaria del metal. Una representación esquemática de este proceso es mostrado en la fig. 7.6 para una densidad de estados del sistema γ -Ni, donde se observa que el Ni parte desde un estado ferromagnético (lado izquierdo) y que al alojar el H en los intersticios aparece una nueva banda (color azul), surgiendo una transferencia de carga entre el H y el Metal, como consecuencia se reduce el Δ entre las bandas del metal.

Como se vio en el capítulo 2, en el modelo de Stoner el cambio de energía por átomo, dado un volumen fijo está dado por

$$\Delta E_T(m) = \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon^+} \varepsilon' D(\varepsilon') d\varepsilon' - \int_{\varepsilon^-}^{\varepsilon_F} \varepsilon' D(\varepsilon') d\varepsilon' - \frac{1}{2} I m^2. \quad (7.2)$$

$D(\varepsilon)$ corresponde a la densidad de estados paramagnética por espín a un volumen fijo del metal sin impureza. La presencia de una impureza en el sistema modifica las cantidades ε^+

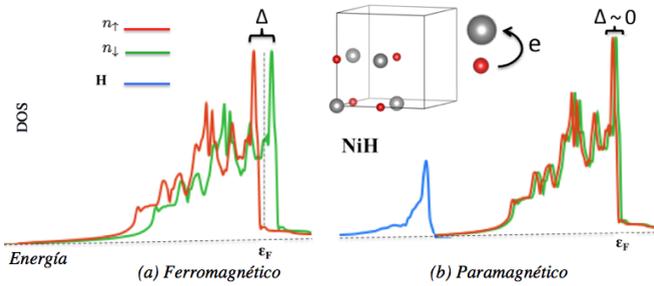


Figura 7.6: Representación esquemática del modelo de Stoner para el NiH_x : Fig. (a) muestra la DOS del metal puro en una fase FM y en la fig. (b) se muestra la DOS del sistema Ni con una impureza de hidrógeno, en un fase PM. La estructura mostrada en la parte superior muestra la transferencia electrónica desde el H al Ni. El exchange splitting es indicado por el símbolo Δ .

y ε^- , donde estas se determinan en función de m a partir de las siguientes condiciones

$$\int_0^{\varepsilon^+} D(\varepsilon', V) d\varepsilon' - \frac{1}{2}(n' + m) = 0 \quad (7.3)$$

$$\int_0^{\varepsilon^-} D(\varepsilon', V) d\varepsilon' - \frac{1}{2}(n' - m) = 0 \quad (7.4)$$

$$\int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon', V) d\varepsilon' - \frac{n'}{2} = 0, \quad (7.5)$$

donde n' es el número de electrones de valencia por átomo en presencia de la impureza, este está dado por $n' = n_i + \eta x$ con n_i la cantidad inicial de electrones en la banda del metal y η es el porcentaje de electrones que se transfieren desde el H al metal, este es un parámetro que será ajustado para que el valor en que la magnetización sea cero cuando la concentración de hidrógeno sea $x = 0.62$. El cambio de la energía en función del momento magnético para cada concentración de H está dado por la ecuación 7.2, donde los valores de ε^+ y ε^- se encuentran al resolver las ec. 7.3. En la fig. 7.7 se muestra el cambio de la energía (ΔE) en función de m para cada x , en esta figura se observa que con el aumento de x el sistema tiene una transición de fase magnética, desde un estado ferromagnético a un estado paramagnético. Esta transición se explica debido a que, al aumentar x , el término cinético en la ecuación 7.2 aumenta en mayor proporción que el término de la energía magnética, es decir aumenta la deslocalización de las bandas, cuando el sistema alcanza

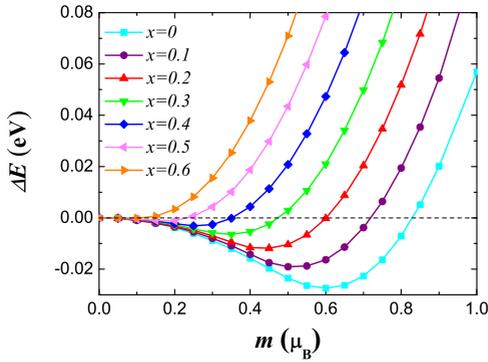


Figura 7.7: Diferencia de energía $\Delta E(m)$ dada por la ec. 7.2, para diferentes valores de x . Cuando $x = 0.6$ la energía de bandas es mayor que la energía magnética, y el sistema es completamente paramagnético.

una concentración de $x=0.62$ el sistema se hace completamente paramagnético, con un valor de $\alpha = 0.68$. Al minimizar la ec. 7.2 con respecto al m para cada x , obtenemos el valor de m que minimiza la energía para cada concentración, el valor de m en función de x se observa en la figura 7.8.

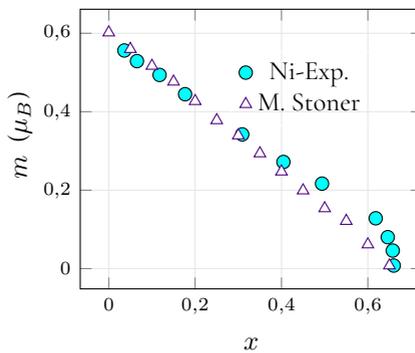


Figura 7.8: m en función de x en el sistema NiH_x . Los triángulos son los resultados del modelo de Stoner (obtenidos al minimizar la ec. 7.2) y los círculos son los resultados experimentales.

7.1.2. Modelo de Stoner en FeH_x

Siguiendo el mismo modelo que fue aplicado en el sistema NiH_x , en esta sección se aplicará para modelar el comportamiento del m en la fase α -FM del sistema FeH_x , dado en la fig. 5.16 y la transición de fase desde un estado NM a FM en la estructura ε - FeH_x

7.1.3. α - FeH_x y ε - FeH_x

En la fig.7.9 se muestra la densidad de estados NM del sistema α -Fe en su volumen de equilibrio. En este sistema se observa una alta densidad de estados en el nivel de Fermi ($\varepsilon_{E_f} = 8.72$ eV). Por lo tanto siguiendo el criterio de Stoner visto anteriormente, se estudiará el momento magnético de este sistema. Al aplicar las ec. 7.2 y 7.7 a la densidad de estados dada en la fig.7.9, se obtiene que la diferencia de energía es mínima para un momento magnético de $m = 2.2 \mu_B$ con un parámetro de Stoner de $I = 0.83$, como se muestra en la fig.7.10 (a), estos resultados están de acuerdo a otros trabajos de primeros principios en α -Fe, donde se han reportado valores del parámetro de Stoner entre 0.6-1.0 eV [44, 55]. Al aplicar el modelo tipo Stoner para el Fe con una impureza, se resuelve la ec. 7.2, las energías ε^+ y ε^- se obtienen con las condiciones dadas por el set de ec. 7.3 donde el número de electrones en la banda del Fe es $n' = n_{Fe} + \eta x$ con $n_{Fe} = 8$ y $\eta = 0.6$. Con estas condiciones se obtiene que el cambio de energía esta dado por la fig. 7.10 (b), donde se observa que al aumentar x , dado un mismo parámetro de Stoner, la diferencia de energía ΔE se hace mayor, es decir el sistema se hace más ferromagnético, pero después de una cierta concentración la energía disminuye, es decir sistema tiende a ser menos ferromagnético, este cambio ocurre para $x > 0.375$. El cambio del momento magnético en función de la concentración considerando diferentes valores de η se muestra en la fig. 7.13 (a), donde se puede apreciar que el máximo del momento magnético es aproximadamente $x = 0.4$, y para mayores concentraciones m comienza a disminuir, este comportamiento esta de acuerdo a los resultados obtenidos por los cálculos DFT.

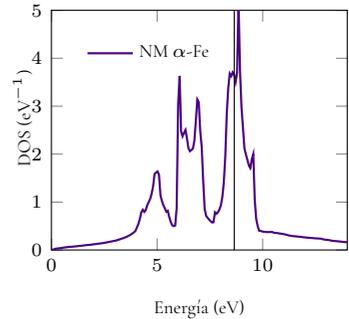


Figura 7.9: Densidad de estados NM del sistema α -Fe

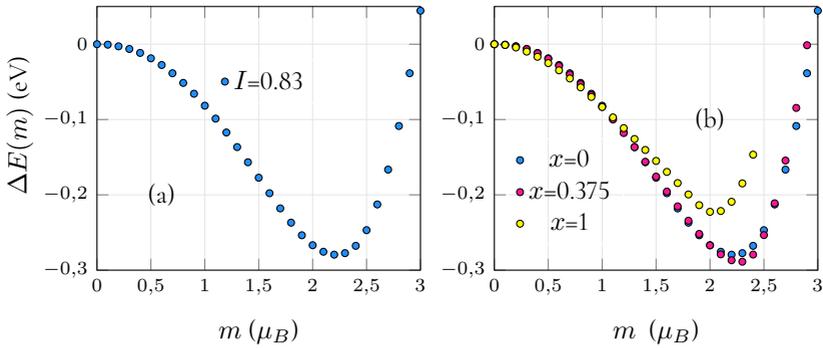


Figura 7.10: Diferencia de energía $\Delta E(m)$ en el sistema α -Fe dado por la ec. 7.2. Fig. (a) Fe puro y (b) Fe con una impureza, en diferentes concentraciones $x=0, 0.375$ y 1. Considerando $\eta = 0.6$.

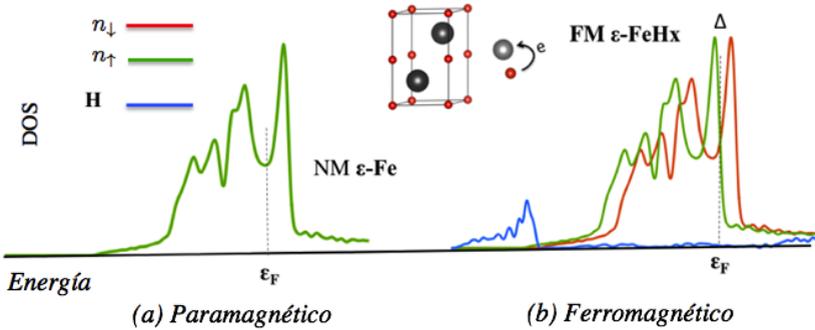


Figura 7.11: Modelo Tipo Stoner para el sistema ε -FeH $_x$. Fig. (a) y (b) Muestra las DOS en una fase PM y FM, respectivamente. La estructura mostrada en la parte superior muestra la transferencia electrónica desde el H al Fe. El exchange splitting es indicado por el símbolo Δ .

En el caso del sistema ε -Fe la densidad de estados es completamente diferente a los casos vistos anteriormente ya que la densidad de estados en el nivel de Fermi, ($\varepsilon_F = 8.7$ eV) no es tan prominente como en el caso del Fe y el Ni, ver fig. 7.11 (lado izquierdo), por lo tanto es de esperarse que este sistema sea magnético para un I mayor que a los encontrados en

el caso del Fe y Ni. A continuación discutimos los valores que debe tener el parámetro de Stoner I para que el sistema sea NM o FM.

En la fig. 7.12 (a) se muestra ΔE ec. 7.2 para dos parámetros de Stoner. La curva punteada negra fue calculada para un valor del parámetro de Stoner de $I = 0.83$ eV que corresponde al I encontrado en el sistema α -Fe, en este caso se observa que el sistema se encuentra en un estado NM y al aumentar el parámetro de Stoner a un valor de $I = 1.1$ eV, el sistema se hace magnético con un valor de $m = 2.5 \mu_B$. Este resultado está en acuerdo con otros trabajos de primeros principios donde han encontrado que el ε -Fe presenta un momento magnético de $m = 2.5 \mu_B$, dado un volumen de V_0 cercano a los 12.5 \AA^3 [42] [56].

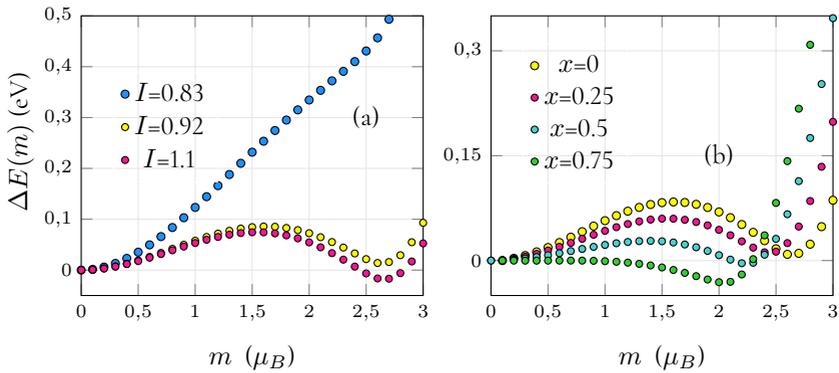


Figura 7.12: Diferencia de energía ($\Delta E(m)$) ec.7.2 en el sistema ε -Fe; Fig. (a) Fe puro para tres parámetros de Stoner $I = 0.83, 0.92$ y 1.1 (eV). Fig. (b) Fe con una impureza en diferentes concentraciones, donde se ha usado un parámetro de Stoner $I = 0.92$ eV y $\eta = 0.60$.

Como se vio con anterioridad el sistema ε -Fe experimentalmente no presenta orden magnético y en presencia de hidrógeno se hace magnético, por lo tanto se debe encontrar un parámetro de Stoner tal que el sistema sea NM y FM dado un cierto número de electrones en las bandas. Para esto se realizará un modelo tipo Stoner, donde el sistema tenga una transición de un estado NM a uno FM debido a la presencia del H. La fig. 7.12 muestra una representación esquemática de esta transición, donde el cambio de energía de este sistema es por átomo.

De acuerdo a los resultados de DFT, el sistema tiene una transición desde un estado AFM a un orden FM cuando la concentración de hidrógeno es de $x = 0.5$. Al realizar el modelo tipo Stoner para obtener una transición desde un estado NM a uno FM cuando $x = 0.5$, se encuentra que el parámetro de Stoner que se ajusta a esta condición es de $I = 1.092$ eV. Estos resultados se muestran en la fig. 7.12 (b) donde se puede distinguir el siguiente

comportamiento: El sistema parte de un sistema NM ($\Delta E > 0$) hasta que x alcanza el valor de 0.5, a esta concentración el sistema se estabiliza en una fase FM con un momento magnético de $m = 2.25 \mu_B$, (considerado que $I=1.092$ y $\eta = 0.60$). Al aumentar el valor de x se obtiene que el sistema se hace más estable, pero disminuye el valor del momento magnético, ver fig 7.13 (b) (para $x > 0.5$). Para un valor de $x = 0.8$ se obtiene un $m \approx 2.0 \mu_B$. Se hace énfasis a esta concentración ya que los reportes experimentales indican que ha esta concentración el sistema es magnético [9].

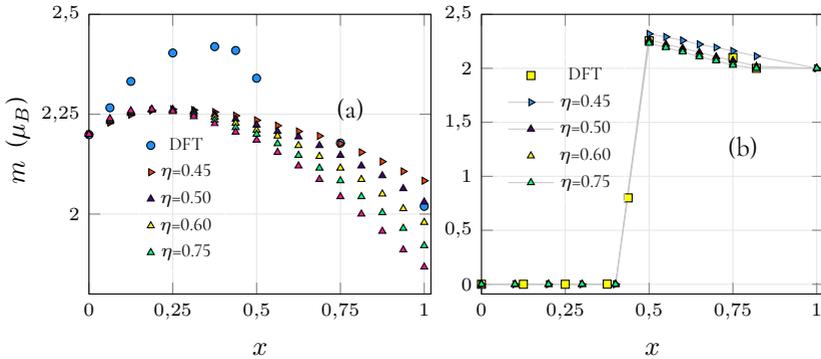


Figura 7.13: m en función de x : Fig. (a) y (b) para los sistemas $\alpha\text{-FeH}_x$ y $\epsilon\text{-FeH}_x$, respectivamente, estos resultados son obtenidos al minimizar la ec.7.2

Por lo tanto, es posible concluir que al usar un modelo tipo Stoner para modelar el comportamiento del momento magnético en metales hidrogenados, se logra obtener la misma tendencia de m obtenida de los cálculos DFT. Sin embargo en el sistema $\alpha\text{-FeH}_x$ el momento magnético máximo es de $m \approx 2.24 \mu_B$ siendo este valor inferior a los valores encontrados en el calculo DFT. Una de las razones es debido a que esta aproximación considera el volumen fijo, por lo tanto el momento magnético es menor.

Capítulo 8

Resumen y Conclusiones

Mediante estudios de primeros principios y modelos analíticos se ha realizado un completo estudio del comportamiento magnético de metales magnéticos hidrogenados FeH_x , CoH_x y NiH_x en un amplio rango de concentraciones de hidrógeno (x), en todas las fases estructurales y magnéticas experimentalmente reportadas para estos metales.

Con nuestros resultados, se ha obtenido una tendencia del comportamiento del momento magnético en función de la concentración de hidrógeno para todas las fases estructurales de los metales magnéticos hidrogenados. Nuestros resultados indican que el comportamiento del momento magnético en los metales hidrogenados tienen la misma tendencia del comportamiento del momento magnético de las aleaciones metálicas que se encuentran en la curva de Slater-Pauling. Hemos mostrado que en el caso del Ni y Co hidrogenados el momento magnético siempre disminuye para cualquier concentración de hidrógeno. Sin embargo en el caso del Fe hidrogenado el momento magnético puede aumentar o disminuir en función del hidrógeno, esto depende de su estructura y de la fase magnética más estable, ya que estas pueden ser ferromagnética, antiferromagnética y no magnética.

En base a estos comportamiento hemos discutido y encontrado los factores que determinan los cambios del momento magnético de un metal hidrogenado siendo estos: el aumento del volumen debido a la inclusión del hidrógeno, ya que este favorece la localización de los estados electrónicos por lo tanto tiende a aumentar el magnetismo; así como también la transferencia electrónica que puede aumentar o disminuir el momento magnético dependiendo las bandas que participan en la transferencia electrónica.

Para modelar los cambios del momento magnético en los metales FeH_x y NiH_x , se ha pro-

puesto un modelo tipo Stoner con impurezas. En base a este modelo se ha logrado explicar la tendencia del momento magnético concordando con nuestros resultados de primeros principios y los resultados experimentales. También se ha establecido una comparación con el cambio del momento magnético de aleaciones metálicas en los compuestos que se encuentran en la curva de Slater-Pauling.

En este trabajo se ha hecho un especial énfasis en el estudio del hierro hidrogenado en función de la concentración de hidrógeno, debido a que este sistema presenta interesantes propiedades magnéticas y estructurales en función de la concentración de hidrógeno, la presión y la temperatura. Hemos logrado modelar las transiciones de fase magnéticas desde un estado AFM-FM en función de la concentración de hidrógeno en el sistema ε -FeH_x. Para estudiar la transición estructural α - ε en función de la concentración de hidrógeno, se ha estudiado la estabilidad de estas fases en función de la concentración de hidrógeno a una temperatura $T=0\text{K}$ y posteriormente se ha modelado la transición para una concentración de $x=0.44$ ya que ha sido experimentalmente obtenida a una presión de 7-9 GPa a una $T=500\text{K}$. Para esto hemos calculado la energía total de los sistemas, determinamos su configuración de equilibrio dada diferentes configuraciones de hidrógeno en el interior de la matriz metálica y hemos determinado como la configuración del hidrógeno afecta a la energía y momento magnético del sistema. Posteriormente dada la configuración de menor energía hemos calculado la presión de transición en estos sistemas.

Por último se ha hecho un estudio de las propiedades magnéticas del FeH_x para $x>2$ y se han discutido estos resultados en relación al momento magnético de los sistemas FeH donde se ha mostrado que para $x=1,2$ los sistemas siempre son ferromagnéticos con un momento magnético cercano al Fe puro. Sin embargo para $x=3$ el sistema presenta un débil ferromagnetismo

8.1. Nuestra contribución al conocimiento a la familia de los MH_x

En el presente proyecto se ha estudiado el comportamiento del momento magnético en los MH_x en un amplio rango de concentraciones de hidrógeno, incluyendo las bajas concentraciones ($x<1$) en Fe, Co y Ni, y las altas concentraciones ($x>1$) en el caso del Fe, en todas las fases experimentalmente reportadas. Se ha establecido así un patrón del comportamiento del momento magnético en relación a la curva de Slater-Pauling.

Este estudio puede servir como punto de partida para estudiar el comportamiento magnético del hidrógeno en aleaciones binarias y terciarias.

8.2. Futuro trabajo

En nuestro trabajo se presenta un completo estudio de la estabilidad de los metales hidrogenados a $T=0K$. En un futuro trabajo se podría estudiar el efecto de la temperatura en estos sistemas. Estos cálculos serían de bastante interés sobre todo en el FeH_x para $x>2$, ya que estos sistemas son estabilizados en un rango de altas temperaturas, por lo tanto, el estudio de las propiedades fonónicas o sea la entropía es fundamental para entender los nuevos diagramas de fase que se han encontrado en este último año que incluyen concentraciones $x=2,3$ y 5 . Actualmente, de acuerdo a nuestra búsqueda, no hay modelos teóricos que expliquen la transición desde las fases ϵ - tetragonal de espacio grupal (I4/mmm), tetragonal(I4/mmm)-cubica (Pm-3m) y cubica-tetragonal para cada concentración de hidrógeno que corresponda según los recientes estudios experimentales [57].

Capítulo 9

Publicaciones

Investigación de tesis

Andrea León, Velásquez, E. A., Mejía-López, J., Vargas, P. Ab initio study of the magnetic behavior of metal hydrides: A comparison with the Slater-Pauling curve. Computational Materials Science, 141, 122-126 (2018).

Andrea León, E. Velásquez, J. Mazo-Zuluaga, J. Mejía-López, J. Florez, P. Vargas. Magnetic effects of interstitial hydrogen in nickel, J. Magn. Mater. 421, 7–12 (2017).

Andrea León, E. Velásquez, J. Mejía-López, P. Vargas, Magnetic moments and equilibrium volume data for FeH_x , CoH_x and NiH_x , magnetic metal hydrides. Submit Journal Data in Brief (2018).

Andrea León, Velásquez, E. A., Mejía-López, J., Vargas, P. Hydrogen induced afm to fm magnetic transition in $\epsilon\text{-FeH}_x$. Artículo en preparación.

Colaboraciones

Andrea León, Reuquen P., Garín C., Segura R., Vargas P., Zapata P., Orihuela P. A. FTIR and Raman Characterization of TiO_2 Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol. Applied Sciences, 7(1), 49 (2017).

Francisco J. Torres, Andrea León, C. Aguilar and P. Vargas. Thermal expansion coefficient modeling in CuCrMo systems. Artículo en preparación.

.1. Apéndice A

.2. Cálculo en Vasp

En este apéndice se muestran los detalles del método computacional utilizado para realizar los cálculos DFT.

.2.1. Detalles computacionales

Los cálculos de esta tesis fueron realizados con el programa Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP) [58]. Los efectos de correlación e intercambio fueron descritos mediante la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) utilizando el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [59]. Con el fin de evaluar las propiedades magnéticas de los sistemas, los cálculos se realizaron usando el esquema de espín polarizado. Las funciones de onda electrónicas de Kohn-Sham fueron expandidas en una base de ondas planas con una energía de corte optimizada de 360 eV para la energía cinética, en todas las estructuras. Se realizaron iteraciones autoconsistentes hasta que la diferencia en la energía total entre iteraciones sucesivas, fuera de 0.000001 eV. En las relajaciones de las posiciones atómicas, las fuerzas se minimizaron hasta ser menores a 0.01 eV/Å.

En la tabla 1 se muestra la grilla de puntos k en la zona de Brillouin de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack, para cada una de las estructuras.

Sistema	Puntos- k	N
α	$8 \times 8 \times 8$	16
ε	$8 \times 8 \times 4$	16
ε'	$12 \times 12 \times 6$	4
γ	$6 \times 6 \times 6$	32
I4/mmm	$20 \times 20 \times 10$	4
Pm-3m	$24 \times 24 \times 24$	1

Cuadro 1: Grilla de Puntos k en la zona de Brillouin y número de átomos (N) metálicos en la celda para cada sistema.

Para realizar simulaciones con VASP es necesario configurar un directorio con 4 archivos que contienen la información necesaria para realizar el cálculo. Al finalizar el cálculo se

obtienen una serie de archivos de salida. A continuación se señalan los archivos de entrada y de salida más importantes y posteriormente se da una descripción general de algunos de estos archivos. Esta información se obtuvo del manual oficial de VASP [60].

Archivos de Entrada.

INCAR, POSCAR, POTCAR, KPOINTS.

Archivos de Salida.

CHGCAR, WAVECAR, IBZKPT, CONTCAR, CHG, EIGENVAL, DOSCAR, PROCAR, OSZICAR, PCDAT, XDATCAR.

3. Descripción general de los archivos de entrada

3.1. INCAR

Es el archivo principal de Vasp, con este archivo se determina lo que se va a realizar. Este archivo contiene una serie de parámetros que deben ser elegidos dependiendo el tipo de cálculo que se quiera realizar.

Formato del archivo INCAR: **Ejemplo sistema FeH_{0,25}**

Relajación estructural y electrónica:

- ISTART = 0
- ISMEAR = 0
- ICHARGE = 2
- NELM = 60
- NELMIN = 6
- ISPIN = 2
- ENFCUT = 360
- EDIF = 10^{-6}
- EDIFG = 10^{-5}

- NSW = 100
- IBRION = 2
- ISIF = 3
- MAGMON = 16*2.2 4*0.01

Cuando el cálculo converge, es necesario realizar un segundo cálculo, con una relajación electrónica, a esto se le llama cálculo autoconsistente. Y toma como entrada los archivos ya generados. Este cálculo debe realizarse en otro directorio y renombrar el archivo CONT-CAR a POSCAR.

Los parámetros que se deben modificar en el INCAR son los siguientes

- ISTART = 1
- ICHARGE = 1
- NSW = 0
- IBRION = -1

Cálculos AFM

Para realizar los cálculos AFM solo se debe modificar el ítem MAGMON en el archivo INCAR de la siguiente forma

- Configuración (afmII): MAGMON = 2 2 -2 -2 2 2 -2 -2 -2 -2 2 2 -2 -2 2 2
- Configuración (afmI): MAGMON = 2 2 2 2 2 2 2 2 -2 -2 -2 -2 -2 -2 -2 -2

3.2. POSCAR

Este archivo contiene los vectores de la red y las posiciones de los átomos. En el siguiente orden

```
Fe H
5.87857
1.0 0.0 0.0
```

```
0.0 1.0 0.0
0.0 0.0 1.0
Fe H
16 4
direct
0.0 0.0 0.0
0.5 0.0 0.0
0.0 0.5 0.0
0.5 0.5 0.0
0.0 0.0 0.5
0.5 0.0 0.5
0.0 0.5 0.5
0.5 0.5 0.5
0.25 0.25 0.25
0.75 0.25 0.25
0.25 0.75 0.25
0.75 0.75 0.25
0.25 0.25 0.75
0.75 0.25 0.75
0.25 0.75 0.75
0.75 0.75 0.75
0.5 0.25 0.625
0.0 0.625 0.75
0.25 0.50 0.375
0.125 0.0 0.750
```

3.3. KPOINTS

El archivo KPOINTS contiene las coordenadas de la zona de Brillouin y el tamaño de la malla para crear la grilla de los puntos K.

Los formatos que se utilizan son los siguientes:

```
Automatic mesh
0
Monkhorst Pack
8 8 8
0 0 0
```

El segundo formato se utiliza para encontrar la estructura de bandas. Para esto se debe de ingresar el número de puntos k que se desea calcular en cada dirección en la zona de Brillouin.

Ejemplo: Fe 16
Line-mode
reciprocal

0.000 0.000 0.000 ! Γ
0.500 -0.500 0.500 ! H

0.500 -0.500 0.500 ! H
0.000 0.000 0.500 ! N

0.000 0.000 0.500 ! N
0.000 0.000 0.000 ! Γ

0.000 0.000 0.000 ! Γ
0.250 0.250 0.250 ! P

0.250 0.250 0.250 ! P
0.500 -0.500 0.500 ! H

0.250 0.250 0.250 ! P
0.000 0.000 0.500 ! N

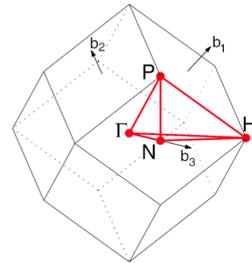


Figura 1: Zona de Brillouin para la estructura BCC.

Vasp general 16 puntos k entre la primera y segunda dirección y así sucesivamente hasta llegar a los últimos dos puntos.

3.4. POTCAR

En este archivo está contenido el tipo de Pseudopotencial para cada tipo de átomo del sistema. Si el sistema contiene uno o más especies de átomos, se debe concatenar los POTCAR de cada átomo en un solo archivo POTCAR. Este archivo también contiene la información del cut-off de la energía y los valores de ENMIN y ENMAX. Esta información

es utilizado por el archivo INCAR si no se especifica el valor del ENCUT. Existen cuatro tipo de Pseudopotenciales para la mayoría de los elementos, estos son: LDA, GGA, hybrid y ultra soft. Estos archivos son proporcionados por VASP package. En nuestros cálculos se ha usado el Pseudopotencial GGA-PBE.

.4. Descripción general de los archivos de salida

.4.1. OUTCAR

El OUTCAR es uno de los archivos más importantes de salida. En este archivo se pueden encontrar los siguientes resultados: Posiciones atómicas, vecinos cercanos, volumen de la celda, fuerzas, energía total del sistema y también el tiempo empleado por la CPU para realizar el cálculo.

.4.2. OSZICAR

En este archivo se encuentra la información detallada sobre la convergencia y energía del sistema.

.4.3. CONTCAR

Este archivo contiene la posición de cada especie atómica en el último paso ionico durante la relajación ionica y tiene un formato igual al POSCAR.

.4.4. EIGENVALUE

Este archivo contiene los autovalores de Kohn-Sham para todos los puntos k , al final de cada simulación.

.4.5. DOSCAR

El archivo DOSCAR contiene la información de la densidad de estados (dos) (“número de estados/celda unidad”) y el número de electrones (densidad de estados integrada). Estos datos se encuentra en el siguiente orden y formato

energy - dos -integrated dos

Si el calculo es espín polarizado, se encuentra el formato:

energy - dos(up) - dos(dwn)-integrated dos(up) -integrated dos(dwn).

donde la dos es la densidad de estados total.

Posteriormente en el archivo de encuentra la información de la densidad de estados por orbital para cada especie atómica contenida en el POSCAR en el siguiente orden

energy s-dos(up) p-dos(up) d-dos(up) s-dos(dwn) p-dos(dwn) d-dos(dwn)

Ejemplo: para obtener la densidad de estados.

Después de un cálculo convergido se deben modificar los siguientes parámetros en el INCAR:

- ICHARG = 1
- ISTART = 1
- IBRION = -1
- NSW = 0
- ISMEAR = -5
- NBAND = 1200 (Opcional)
- ENIN = -15 (Opcional)
- EMAX = 15 (Opcional)

El item ISMEAR determina como se configuran las ocupancias para cada set de funciones de onda y existen diferentes opciones, esto se explica en el manual de vasp [60] en la sección 7.33:

ISMEAR= 1,-1,0,-2,-3,-4 y -5.

En la DOS de los sistemas MH_x mostradas en esta tesis, se a utilizado ISMEAR= -5 que corresponde al método de "tetrahedron with Blöchl corrections".

4.6. CHGCAR

Este archivo contiene la información sobre los vectores de la red, las coordenadas atómicas, la densidad de carga total multiplicada por el volumen de la celda, en la grilla que corresponda que es especificada en el archivo INCAR. Para cálculos espín polarizados se pueden encontrar la densidad de carga y la densidad de magnetización, en el siguiente orden:

1. Primer set de datos: Contiene la densidad de carga total (espines up más espines down).
2. Segundo set de datos: Contiene la densidad de magnetización (espines up menos espines down)

INCAR: Ejemplo

Después de un calculo convergido se deben modificar los siguientes parámetros en el INCAR:

- ICHARG = 1
- ISTART = 1
- IBRION = -1
- NSW = 0
- Grilla:
NGX = 128
NGY = 128
NGZ = 128

.1.

Apéndice B

.2. MH_x : Ajuste polinomial de los datos.

A continuación se muestra las ecuaciones obtenidas a partir del ajuste al momento magnético en función del hidrógeno para las diferentes fases estructurales de los MH_x dada en la fig. 5.16

- α - FeH_x .

$$m(x) = 2,19 + 1,38x - 2,15x^2 - 0,36x^3 + 0,95x^4 \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (1)$$

- γ - FeH_x .

$$m(x) = 0 \quad 0 < x < 0,125 \quad (2)$$

$$m(x) = 2,55 - 0,47x \quad 0,25 \leq x \leq 1 \quad (3)$$

- ε and ε' FeH_x (eq.(5)-(6) respectively).

$$m(x) = 0 \quad 0 < x < 0,5 \quad (4)$$

$$m(x) = 2,55 - 0,62x \quad 0,5 \leq x \leq 1 \quad (5)$$

$$m(x) = 2,55 - 0,58x \quad 0,5 \leq x \leq 1 \quad (6)$$

- $I4/mmm$ - FeH_x .

$$m(x) = -62,25 + 148,81x - 127,89x^2 + 48,43x^3 - 6,83x^4 \quad 1 \leq x \leq 2 \quad (7)$$

- ε - and γ - CoH_x (eq. (8) and (9) respectively) and γ - NiH_x (eq.10).

$$m(x) = 1,61 - 0,34x \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (8)$$

$$m(x) = 1,63 - 0,44x \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (9)$$

$$m(x) = 0,63 - 0,79x \quad 0 \leq x \leq 0,75 \quad (10)$$

- $Pm-3m$ FeH_x

$$m(x) = 2,43 - 0,175x - 0,0005x^2 - 0,0475x^3 \quad 0 \leq x \leq 3 \quad (11)$$

3. Volumen de Equilibrio

System	x	V_0 (\AA^3)
α -FeH $_x$	0, 0.06, 0.125, 0.25, 0.375 0.5, 0.75, 1.0	11.34, 11.60, 11.84, 12.28, 12.66 12.95, 13.13, 13.5
FM- ε -FeH $_x$	0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.437 0.5, 0.75, 0.812, 1.0	10.17, 10.43, 10.68, 10.94, 11.34 12.54, 12.79, 12.85, 13.05
AFM- ε -FeH $_x$	0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.437 0.5, 0.75, 0.812, 1.0	10.51, 10.83, 11.11, 11.43, 11.60 11.90, 12.52, 12.68, 13.12
γ -FeH $_x$	0, 0.125, 0.25, 0.31, 0.5 0.625, 0.75, 0.81, 0.94, 1.0	10.49, 11.11, 12.34, 12.45, 12.68 12.79, 12.96, 13.02, 13.16, 13.25
ε' -FeH $_x$	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0	10.22, 10.73, 12.56, 12.83, 13.10
$I4/mmm$ -FeH $_x$	1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0	13.32, 15.21, 16.41, 17.10, 17.74
$Pm\bar{3}m$ -FeH $_x$	0, 1, 2, 3	13.32, 14.19, 16.78, 17.90
ε -CoH $_x$	0, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 1.0	10.84, 11.30, 11.54, 11.78, 12.03, 12.70
γ -CoH $_x$	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0	10.90, 11.37, 11.83, 12.25, 12.64
γ -NiH $_x$	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0	10.90, 11.47, 11.97, 12.41, 12.85

Cuadro 2: Concentración de hidrógeno (x y volumen de equilibrio (V_0) para las fases: α -, FM-, AFM- ε , γ , ε' , $I4/mmm$ y $Pm\bar{3}m$ en el sistema FeH $_x$. Las fases ε - y γ - en el CoH $_x$ y la fase γ en el sistema NiH $_x$.

Bibliografía

- [1] Semra Tan y col. "Activation behavior of an AB_2 type metal hydride alloy for NiMH batteries". En: *Int. J. Hydrogen Energy* 41.23 (2016), págs. 9948-9953.
- [2] W Liu, CJ Webb y E MacA Gray. "Review of hydrogen storage in AB_3 alloys targeting stationary fuel cell applications". En: *Int. J. Hydrogen Energy* 41.5 (2016), págs. 3485-3507.
- [3] Valentin Iota y col. "Electronic structure and magnetism in compressed 3d transition metals". En: *Appl. Phys. Letts*. 90.4 (2007), pág. 042505.
- [4] N Von Barge y R Boehler. "Effect of non-hydrostaticity on the α - ϵ transition of iron". En: *Int. J. of High Pressure Res.* 6.2 (1990), págs. 133-140.
- [5] AK McMahan y RC Albers. "Insulating nickel at a pressure of 34 TPa". En: *Phys. Rev. Lett.* 49.16 (1982), pág. 1198.
- [6] VE Antonov. "Phase transformations, crystal and magnetic structures of high-pressure hydrides of d-metals". En: *J. Alloys Compd.* 330 (2002), págs. 110-116.
- [7] VE Antonov y col. "High-pressure hydrides of iron and its alloys". En: *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002), pág. 6427.
- [8] VE Antonov y col. "Neutron diffraction investigation of the dhcp and hcp iron hydrides and deuterides". En: *J. Alloys Compd.* 264 (1998), págs. 214-222.
- [9] Aleksandr Mikhailovich Prokhorov y AS Prokhorov. *Problems in solid-state physics*. Mir Publishers, (1984).
- [10] VE Antonov, IT Belash y EG Ponyatovsky. "TP phase diagram of the FeH system at temperatures to 450° C and pressures to 6.7 GPa". En: *Scrip. Metall.* 16.2 (1982), págs. 203-208.
- [11] VE Antonov y col. "Crystal structure and magnetic properties of high-pressure phases in the FeH and FeCrH systems". En: *Int. J. Hydrogen Energy* 14.6 (1989), págs. 371-377.

- [12] Y Fukai, M Yamakata y T Yagi. "Some High-Pressure Experiments on the Fe—H System". En: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 179.1-2 (1993), págs. 119-123.
- [13] Olga Narygina y col. "X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of fcc iron hydride FeH at high pressures and implications for the composition of the Earth's core". En: *Earth Planet. Sci. Lett.* 307 (2011), págs. 409-414.
- [14] Akihiko Machida y col. "Site occupancy of interstitial deuterium atoms in face-centred cubic iron". En: *Nat. Commun.* 5 (2014), pág. 5063.
- [15] Charles M Pépin y col. "New iron hydrides under high pressure". En: *Phys. Rev. Lett.* 113.26 (2014), pág. 265504.
- [16] VE Antonov y col. "Neutron scattering studies of γ -CoH". En: *J. Alloys Compd.* 404 (2005), págs. 73-76.
- [17] Yuh Fukai. *The metal-hydrogen system: basic bulk properties*. Vol. 21. Springer Science & Business Media, 2006.
- [18] Max Born y Robert Oppenheimer. "Zur quantentheorie der molekeln". En: *Annalen der Physik* 389.20 (1927), págs. 457-484.
- [19] Pierre Hohenberg y Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas". En: *Phys. Rev.* 136.3B (1964), B864.
- [20] Llewellyn H Thomas. "The calculation of atomic fields". En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Vol. 23. 5. Cambridge University Press. 1927, págs. 542-548.
- [21] John P Perdew. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas". En: *Phys. Rev. B* 33.12 (1986), pág. 8822.
- [22] John P Perdew, P Ziesche y H Eschrig. *Electronic structure of solids' 91*. Vol. 11. Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [23] Walter Kohn y Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". En: *Phy. Rev.* 140.4A (1965), A1133.
- [24] Hans L Skriver. *The LMTO method: muffin-tin orbitals and electronic structure*. Vol. 41. Springer Science & Business Media, 2012.
- [25] Peter Blaha y col. "wien2k". En: *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* (2001).
- [26] Edmund C Stoner. "Collective electron ferromagnetism". En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1938), págs. 372-414.
- [27] Peter Mohn. *Magnetism in the solid state: an introduction*. Vol. 134. Springer Science & Business Media, 2006.

- [28] VA Somenkov y S Sh Shil'stein. "Phase transitions of hydrogen in metals". En: *Progress in Materials Science* 24 (1980), págs. 267-335.
- [29] H Smithson y col. "First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides". En: *Phys. Rev. B* 66.14 (2002), pág. 144107.
- [30] C Elsässer y col. "Ab initio study of iron and iron hydride: I. Cohesion, magnetism and electronic structure of cubic Fe and FeH". En: *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998), pág. 5081.
- [31] P Vargas y NE Christensen. "Band-structure calculations for Ni, Ni₄H, Ni₄H₂, Ni₄H₃ and NiH". En: *Phys. Rev. B* 35.4 (1987), pág. 1993.
- [32] Andrea León y col. "Magnetic effects of interstitial hydrogen in nickel". En: *J. Magn. Magn. Mater.* 421 (2017), págs. 7-12.
- [33] Wei Luo y col. "Dynamical stability of body center cubic iron at the Earth's core conditions". En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107.22 (2010), págs. 9962-9964.
- [34] Lars Stixrude, RE Cohen y DJ Singh. "Iron at high pressure: Linearized-augmented-plane-wave computations in the generalized-gradient approximation". En: *Phys. Rev. B* 50.9 (1994), pág. 6442.
- [35] Francis Birch. "The effect of pressure upon the elastic parameters of isotropic solids, according to Murnaghan's theory of finite strain". En: *J. Appl. Phys.* 9.4 (1938), págs. 279-288.
- [36] Francis Birch. "Finite elastic strain of cubic crystals". En: *Phys. Rev.* 71.11 (1947), pág. 809.
- [37] Raquel Lizárraga y col. "First Principles Theory of the hcp-fcc Phase Transition in Cobalt". En: *Sci. Reports* 7 (2017).
- [38] VK Fedotov y col. "Atomic ordering in the hcp cobalt hydrides and deuterides". En: *J. Alloys Compd.* 291.1 (1999), págs. 1-7.
- [39] Gerd Steinle-Neumann, Lars Stixrude y Ronald E Cohen. "Magnetism in dense hexagonal iron". En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101.1 (2004), págs. 33-36.
- [40] Shigeaki Ono y col. "High-pressure magnetic transition in hcp-Fe". En: *American Mineralogist* 95.5-6 (2010), págs. 880-883.
- [41] Gerd Steinle-Neumann, Lars Stixrude y Ronald E Cohen. "First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure". En: *Phys. Rev. B* 60.2 (1999), pág. 791.
- [42] D Spišák, R Lorenz y J Hafner. "Structure and magnetism in thin films and multilayers of hexagonal ruthenium and iron". En: *Phys. Rev. B* 63.9 (2001), pág. 094424.
- [43] Gerd Steinle-Neumann, RE Cohen y Lars Stixrude. "Magnetism in iron as a function of pressure". En: *J. Phys: Condens. Matter* 16.14 (2004), S1109.

- [44] Guoqiang Liu y col. “Magnetic properties of point defects in iron within the tight-binding-bond Stoner model”. En: *Phys. Rev. B* 71.17 (2005), pág. 174115.
- [45] Rabah Riane y col. “Ab initio investigations of the electronic and magnetic structures of CoH and CoH₂”. En: *Solid State Sci.* 22 (2013), págs. 77-81.
- [46] M Friák y M Šob. “Ab initio study of the bcc-hcp transformation in iron”. En: *Phys. Rev. B* 77.17 (2008), pág. 174117.
- [47] A Castedo y col. “Ab initio study of the cubic-to-hexagonal phase transition promoted by interstitial hydrogen in iron”. En: *Phys. Rev. B* 84.9 (2011), pág. 094101.
- [48] Andrea León y col. “Ab initio study of the magnetic behavior of metal hydrides: A comparison with the Slater-Pauling curve”. En: *Computational Materials Science* 141 (2018), págs. 122-126.
- [49] NV Skorodumova, Rajeev Ahuja y Börje Johansson. “Influence of hydrogen on the stability of iron phases under pressure”. En: *Geophys. Res. Lett.* 31 (2004), pág. L08601.
- [50] AS Mikhaylushkin y col. “Structural and magnetic properties of FeH_x ($x=0.25; 0.50; 0.75$)”. En: *AIP Conf. Proc.* 837 (2006), págs. 161-167.
- [51] John michael david Coey y col. “Ferromagnetism in defectridden oxides and related materials”. En: *New Journal of Physics* 12.5 (2010), pág. 053025.
- [52] Kyu Won Lee y Cheol Eui Lee. “Intrinsic impurity-band stoner ferromagnetism in C60Hn”. En: *Phys. Rev. Lett.* 106.16 (2011), pág. 166402.
- [53] DM Edwards y MI Katsnelson. “High temperature ferromagnetism of sp electrons in narrow impurity bands: application to CaB₆”. En: *J.Phys. Condens. Matter* 18.31 (2006), pág. 7209.
- [54] DP Young y col. “High-temperature weak ferromagnetism in a low-density free-electron gas”. En: *Nature* 397.6718 (1999), págs. 412-414.
- [55] K Sandeep Rao y HG Salunke. “Competing Ferromagnetic and Anti-Ferromagnetic interactions in Iron Nitride ζ -Fe₂N”. En: *J. Magn. Magn. Mater.* (2017).
- [56] S Alnemrat y col. “The role of equilibrium volume and magnetism on the stability of iron phases at high pressures”. En: *J.Phys.: Condens. Matter* 26.4 (2013), pág. 046001.
- [57] CM Pépin y col. “Synthesis of FeH₅: A layered structure with atomic hydrogen slabs”. En: *Science* 357.6349 (2017), págs. 382-385.
- [58] Georg Kresse y Jürgen Furthmüller. “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”. En: *Phys. Rev. B* 54 (1996), pág. 11169.
- [59] John P Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple”. En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), pág. 3865.

- [60] G Kresse y O Lebacqz. “VASP manual, http”. En: *cms.mpi.univie. ac. at/vasp/vasp/vasp.html*. Retrieved April 22 (2013).