



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Unidad Querétaro

**Caracterización magnética de sistemas cristalinos
bajo presión desde primeros principios**

Tesis que presenta

Fis. Emilia Olivos Lagunes

para obtener el Grado de

Maestría en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis

Dr. Aldo Humberto Romero Castro

Santiago de Querétaro, Qro.

Enero 2012



CLASS.	CO 00101
ADRES.	CO-196-SS1
FECHA:	24-08-2012
PROCES.	Don: -2012
	\$

TO: 199449-2001

RESUMEN

Los sistemas cristalinos estudiados en esta tesis pertenecen a un conjunto de aleaciones conocido como aleaciones de Heusler. Estos materiales se caracterizan por un fuerte acoplamiento entre su estructura y sus propiedades magnéticas. Por lo general, uno de ellas puede provocar un cambio en la otra, lo que implica cambios en otras propiedades electrónicas y estructurales como la respuesta de memoria de forma magnética, el efecto magnetocalórico, superelasticidad, etc. Estas propiedades y su dependencia con campos externos aplicados confieren interés a estos materiales desde el punto de vista fundamental, así como para distintas aplicaciones.

Este trabajo contiene una investigación teórica de la dependencia de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de las aleaciones Heusler Co_2NiGa , Fe_2CoGa , Co_2NiAl y $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ como función de la presión externa aplicada. Los cálculos se realizaron en la fase cúbica o de alta simetría $L2_1$, dentro del marco de la Teoría Funcional de la Densidad y usando los códigos VASP y SPRKKR.

Básicamente, se han analizado los resultados desde dos frentes. Por un lado, se obtuvieron las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas a presión ambiente, tales como el volumen de la celda unidad, módulo volumétrico, factor de compresibilidad, magnetización, densidad de estados electrónica, polarización de espín, intercambio magnético y temperatura de Curie, encontrando nuestros resultados comparables con los valores disponibles en la literatura, experimentales o teóricos. Por otro lado, se ha estudiado la dependencia de la presión con la temperatura de Curie y la polarización de espín en estos sistemas ferromagnéticos. Se ha encontrado una gran dependencia como función de la presión de la polarización de espín y la temperatura de Curie, lo que indica que la presión puede ser utilizada en los experimentos para provocar en estas aleaciones, las propiedades magnéticas de interés.

ABSTRACT

The crystalline systems studied in this thesis belong to a group known as Heusler alloys. These materials are characterized by a strong coupling between their structure and magnetic properties. Usually, a change in one of them can alter the other, which implies changes in other electronic or structural properties, such as, shape magnetic memory response, magnetocaloric effects, superelasticity, etc. Those properties and its dependence with external fields make these materials interesting, both from a fundamental point of view, as well as on their different possible applications.

This work contains a theoretical investigation of the dependence of the structural, electronic and magnetic properties of the Heusler alloys Co_2NiGa , Fe_2CoGa , Co_2NiAl and $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$, as function of applied external pressure. The calculations were performed in the cubic or high symmetry phase $L2_1$ within the parameter-free density functional theory with the VASP and SPRKKR codes.

Basically, we can analyze our results from two points of view. On one side, structural, electronic and magnetic properties at room pressure were obtained, such as, unit cell volume, bulk modulus, compressibility factor, magnetization, density of electronic states, spin polarization, magnetic exchange constants and Curie temperature. Our results are compared with available experimental or theoretical values reported in the literature. On the other hand, the pressure dependence of the Curie temperature and spin polarization in these particular ferromagnetic systems was studied. We found a large dependence of the polarization and the Curie temperature with pressure, indicating that pressure can be used in experiments to trigger particular magnetic properties of interest.

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría y la beca mixta proporcionada para hacer una estancia de dos meses en Michigan y dos meses en Texas; a los Drs. Juan E. Peralta y Raymundo Arroyave a quienes conocí durante la estancia por su contribución a esta Tesis.

Al Cinvestav Unidad-Queretaro como institución y a todo el personal por las facilidades proporcionadas.

A los doctores Sergio Jimenez y Yuri V, mis sinodales, por la revisión de esta tesis y sus indispensables sugerencias.

A mis compañeros y amigos, especialmente a los que también han contribuido con la presentación, lectura, enseñanzas y sugerencias de este manuscrito; Hugo, Omar, Jesús, Oscar, Alfredo, Monica, Alonso, a todos.

Quiero agradecer especialmente al Dr. Aldo por ser mi asesor, proponer un tema tan interesante, dirigir esta tesis con paciencia y ser un ejemplo a seguir en la carrera de la investigación y la vida, para él mi admiración y respeto.

Finalmente un espacio y unas líneas con mucho cariño para mi familia, a mis papás y hermanos por estar en todo momento.

Índice general

1. Introducción	13
2. Métodos Ab-initio	17
2.1. Introducción	17
2.2. El problema cuántico de muchos cuerpos	18
2.3. Modelo de Thomas Fermi	19
2.4. Teoría Funcional de la Densidad	20
2.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	20
2.4.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	22
2.4.3. Aproximaciones para $E_{xc}[n]$	24
2.4.3.1. La aproximación de la densidad local LDA	24
2.4.3.2. La aproximación de gradiente generalizado GGA	25
2.4.4. Celdas periódicas	25
2.4.4.1. Teorema de Bloch	26
2.4.4.2. Puntos K	26
2.4.4.3. Conjunto base de ondas planas	27
2.4.5. Pseudopotenciales	28
2.5. Extensión para sistemas con polarización de espín	29
2.5.1. Magnetismo no-colineal	31
2.5.1.1. Aproximación de átomos esféricos (ASA)	32
2.5.1.2. Espiral de espín	33
2.5.1.3. Teorema de Bloch generalizado	34
2.5.2. Método (ASW)	35
2.6. Cálculo de primeros principios de la interacción de intercambio	35
2.6.1. Modelos de Magnetismo	35
2.6.1.1. Modelo de electrones localizados	36
2.6.1.2. Modelo de electrones itinerantes	37
2.6.1.3. Modelo clásico de Heisenberg para electrones itinerantes	38
2.6.2. Origen del Magnetismo: Interacción de intercambio	38
2.6.2.1. Intercambio directo	39
2.6.2.2. Intercambio RKKY	39
2.6.2.3. Superintercambio	40
2.6.3. Métodos de primeros principios del intercambio magnético	41

2.6.3.1. Método del espacio real	42
2.6.3.2. Método del Magnon Congelado	42
2.6.3.3. Método del Magnon Congelado para multiples subredes	42
2.7. Magnetismo a Temperaturas finitas	45
2.7.1. Estimación de la Temperatura de Curie	46
2.7.1.1. Teoría de Campo Medio	47
2.7.2. Código VASP	50
2.7.3. Código SPRKKR	50
3. Aleaciones Heusler: Antecedentes Teóricos y Experimentales	51
3.1. Introducción	51
3.2. Propiedades estructurales	52
3.2.1. Transición de fase martensita	53
3.2.1.1. Efecto de Memoria de Forma Magnética (MSM)	53
3.2.1.2. Superelasticidad	54
3.3. Propiedades magnéticas	54
3.3.1. Aleaciones Heusler Ferromagnéticas	54
3.3.2. Antiferromagnetismo y ferrimagnetismo	54
3.3.3. Magnetismo localizado vs magnetismo itinerante	55
3.3.4. Formación de momentos locales	56
3.3.5. Ferromagnetismo semi-metálico	56
3.4. Sistemas de estudio	57
3.4.1. Fe ₂ CoGa	58
3.4.2. Co ₂ NiGa	58
3.4.3. Co ₂ NiAl	59
3.4.4. Co ₂ NiAl _{0.5} Ga _{0.5}	59
4. Objetivos	61
4.1. Objetivo General	61
4.2. Objetivo Especificos	61
5. Resultados y Discusión	63
5.1. Propiedades estructurales	63
5.1.1. Parámetro de Red	64
5.1.2. Módulo Volumétrico	64
5.1.3. Factor de Compresibilidad	66
5.2. Propiedades electrónicas y magnéticas a presión ambiente	68
5.2.1. Densidad de estados electrónica	69
5.2.2. Magnetización	73
5.2.3. Intercambio Magnético	73
5.3. Polarización de espín	75
5.4. Temperatura de Curie	75
5.5. Propiedades electrónicas y magnéticas bajo presión	76

ÍNDICE GENERAL

5.5.1. Magnetización de la celda primitiva	77
5.5.2. Densidad de estados electrónica bajo presión	79
5.5.2.1. Polarización de espín	79
5.5.3. Intercambio Magnético bajo presión	80
5.6. Temperatura de Curie bajo presión	82
6. Conclusiones	85
Bibliografía.	88
Índice alfabético	93

Capítulo 1

Introducción

Durante las últimas décadas hemos tenido oportunidad de vivir grandes avances en el campo de la investigación teórica y en el desarrollo de herramientas de simulación computacional aplicadas al estudio de nuevos materiales.

Estos métodos y herramientas constituyen un complemento importante para la investigación experimental en la Ciencia e Ingeniería de los materiales, dado que permiten predecir, con razonable precisión, las propiedades estructurales, electrónicas, mecánicas, térmicas, magnéticas, etc. de los materiales a un coste inferior del que supondría realizarlos en el laboratorio y con esto interpretar datos experimentales, e incluso redireccionar la investigación experimental. En algunos casos, como en sistemas poco estables o procesos difícilmente reproducibles en el laboratorio, los resultados teóricos son las únicas fuentes de información de las que se dispone.

Los métodos teóricos o también denominados de primeros principios han sido parte de un fértil campo de investigación desde los primeros días de la mecánica cuántica y hoy en día han convergido en modelos y teorías eficientes, como la Teoría Funcional de la Densidad y funciones de Green, de tal forma que se han convertido en una herramienta muy importante en la simulación de los materiales.

Dentro del estudio de la materia condensada, una rama importante es la dedicada al estudio del comportamiento bajo presión de los materiales. El control de esta variable permite comprender el papel de las fuerzas que actúan en su interior a través del análisis de los cambios que en ellos producen. Este tipo de cambios se reflejan en muchas de las propiedades de los sistemas mostrando un comportamiento característico de su composición.

En este trabajo nos enfocamos en estudiar y caracterizar, los efectos de la presión en las propiedades estructurales y magnéticas de un tipo de aleaciones llamadas aleaciones Heusler. Estas aleaciones presentan diversas propiedades debido a la fuerte correlación que existe entre su estructura y las propiedades magnéticas que exhiben (magnetismo

localizado e itinerante, etc.), como son; efecto de memoria de forma magnética, efecto magnetocalórico, elastocalórico, etc. Además, las aleaciones Heusler, pueden ser metálicas o semiconductoras aunque la mayoría de ellas son semimetálicas, esto quiere decir que presentan una considerable población de electrones no compensada entre el grupo de electrones con espín *up* y *down* en el nivel de Fermi.

La característica de memoria de forma que exhiben algunas aleaciones Heusler se debe a una transición de fase estructural correlacionada con cambios en el estado magnético [1] que puede variar por la presencia de un campo magnético y cambios en la temperatura.

De estas aleaciones se tiene conocimiento desde hace aproximadamente 110 años y fueron llamadas en honor al Ingeniero y Químico Friedrich Heusler quien descubrió, en 1903, que una aleación de Cu-Mn-Al presentaba un comportamiento ferromagnético aunque estuviese constituida por elementos no ferromagnéticos [2].

Recientemente, el desarrollo y caracterización de nuevas aleaciones Heusler ha llamado la atención de grupos de investigación teóricos y experimentales alrededor del mundo por su potencial aplicación en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, por ejemplo, en la medicina se usan para la fabricación de prótesis humanas y en otras áreas como sensores, actuadores, vibradores, zumbadores, micrófonos y muchas otras aplicaciones [3, 4, 5, 6].

Esta tesis está dedicada al estudio de la estructura electrónica, intercambio magnético y temperatura de Curie de cuatro tipos de aleaciones Heusler; Co_2NiGa , Co_2NiAl , Fe_2CoGa y Co_2NiAlGa a presión ambiente y bajo presión de 0-20GPa. A continuación se da un breve resumen del contenido de la tesis por capítulo.

Resumen de la tesis

Capítulo 2.

Se da una introducción al tema de estudio, los métodos *ab-initio* y la Teoría Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) aplicada al estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de sistemas con polarización de espín, como lo son las aleaciones Heusler. Se nombra, sin detalles, las características que motivaron la elección de estos materiales y algunos campos de aplicación.

Capítulo 3.

Se presentan los teoremas básicos de la Teoría Funcional de la Densidad y aquellos que se aplican a sistemas con polarización de espín, se presentan algunas demostraciones para darle al lector una idea clara de qué trata esta teoría. Se describen las

diferentes aproximaciones para la energía de correlación e intercambio que se usan en este trabajo, se da una idea sobre pseudopotenciales y cómo se puede reducir el esfuerzo computacional en los códigos usados, ya para terminar, se incluye la formulación de la DFT aplicable a sistemas con polarización de espín y la Teoría de Campo Medio para la estimación de la temperatura de Curie a partir de las constantes de intercambio magnético calculadas.

Capítulo 4.

En este capítulo se da al lector una visión general de la investigación teórica y experimental previa sobre las aleaciones Heusler. Se presentan los sistemas de estudio, cuatro aleaciones con ordenamiento tipo Heusler (Co_2NiGa , Co_2NiAl , Fe_2CoGa y $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$), y se describen los fenómenos magnéticos y propiedades estructurales que condujeron a la elección de este tipo de materiales.

Capítulo 6.

En este capítulo presentamos el objetivo general y los objetivos específicos de lo que en principio se planteo aprender y obtener durante el desarrollo de este trabajo.

Capítulo 7.

Se presentan los parametros de cálculo, los resultados obtenidos y la discusión de ellos, en tres secciones, la primera sección contiene los resultados estructurales y la caracterización magnética de las estructuras cristalinas a presión ambiente. En la segunda sección se presentan los resultados de magnetización, densidad de estados electrónica e intercambio magnético bajo la aplicación de presión a los sistemas de 0 a 20 GPa y en la tercera sección los resultados bajo presión de la temperatura de Curie y el comportamiento de la polarización de espín en los sistemas.

Capítulo 8.

Finalmente, se dan las conclusiones y perspectivas de los resultados obtenidos en esta tesis.

Capítulo 2

Métodos Ab-initio

2.1. Introducción

A la hora de diseñar nuevos materiales, se necesitan evidentemente experimentos que muestren su comportamiento y permitan determinar sus propiedades, pero también se necesitan teorías que expliquen el porqué de ese comportamiento y lo predigan para otros materiales basándose solamente en los tipos de átomos presentes en el material y en sus interacciones. Este tipo de teorías son llamadas Teorías de primeros principios o métodos ab-initio. Al contrario que las teorías empíricas, los métodos ab-initio carecen de parámetros ajustables a datos experimentales.

La Teoría Funcional de la Densidad es una de estas teorías y es una de las más populares y eficientes de la mecánica cuántica dado que ofrece una forma elegante de calcular las propiedades del estado fundamental de electrones interactuantes y ha sido aplicada en muchas áreas de la física de la materia condensada. En particular, ha tenido un éxito notable en la explicación de las propiedades magnéticas de los metales de transición y sus aleaciones, en marcado contraste con el fracaso de los métodos tradicionales como Hartree Fock que no incluyen correlación electrónica.

Este fracaso se debe a que en el método de Hartree Fock se considera que cada electrón se mueve en el campo promedio creado por los demás electrones y se desprecian las interacciones electrostáticas instantáneas entre ellos.

El principio fundamental de la DFT es que cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas interactuantes puede ser visto como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Las pruebas sobre la existencia de tales funcionales son simples y fueron dadas en el trabajo de Hohenberg y Kohn [7], sin embargo, no proveen una idea a cerca de como construir los funcionales, esta idea surge con los trabajos de Kohn-Sham [8], en donde se establece que la densidad electrónica del estado fundamental de un conjunto de partículas interactuantes puede ser representada por la densidad del estado fundamental de un sistema auxiliar de partículas no interactuantes

y la energía de correlación e intercambio puede ser expresada como un funcional de la densidad $E_{xc}[n]$.

2.2. El problema cuántico de muchos cuerpos

Dado que un sólido esta conformado por núcleos de átomos localizados y electrones libres dentro de una red periódica, el sistema debe ser resuelto como un problema de muchos cuerpos y en adelante usaremos un tratamiento cuántico para su solución.

Para obtener las propiedades de este sistema cuántico es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo del sistema:

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

Donde el Hamiltoniano esta compuesto por la energía cinética y potencial, las cuales deben estar definidas por el momento y la posición de cada una de las partículas que constituyen el sólido, así, el Hamiltoniano para las interacciones internas de un sistema con N_e electrones y N_n núcleos se expresa de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2) \\ &= -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \quad (2.3) \end{aligned}$$

donde los índices i y j corren sobre los grados de libertad electrónicos e I y J sobre los núcleos. El primer término de la ecuación es el operador de energía cinética de los electrones, la cual no se define ni expresa como una interacción y los siguientes tres términos son las interacciones internas; electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Al introducir el Hamiltoniano exacto en la ecuación (2.1) se puede observar que es imposible obtener una solución exacta. Para encontrar estados propios aceptables del sistema es necesario hacer algunas hipótesis, la primera de ellas es la aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática [9]. Esta aproximación se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por consiguiente mucho más lentos y es posible, por lo tanto, suponerlos congelados en una posición y asumir que los electrones están en equilibrio instantáneo con ellos, esto hace que la densidad electrónica dependa de las posiciones de los núcleos de forma paramétrica. Se tiene ahora un conjunto de electrones moviéndose dentro de un potencial externo (V_{ext}) generado por los núcleos atómicos. Con ello, la energía cinética de los núcleos se considera aproximadamente nula y sus interacciones mantienen una relación constante:

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = [T + V_{ext} + V_{ee}]\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

2.3 Modelo de Thomas Fermi

El Hamiltoniano obtenido, después de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer, es mucho más simple que el original pero aún es imposible resolver de forma exacta. La dificultad se debe al tercer término de la ecuación anterior, V_{ee} , ya que escribir la función de onda de muchos electrones como un producto de funciones de onda de una sola partícula no es lo más adecuado. En principio, es posible resolver esta ecuación mediante métodos sofisticados introduciendo interacciones de configuraciones al método de Hartree Fock (HF-CI por sus siglas en Inglés) en química cuántica, etc. Sin embargo, el problema principal de estos métodos es el enorme esfuerzo computacional, lo que hace prácticamente imposible su aplicación de manera eficiente a sistemas complejos grandes. Es por ello que es necesaria otra aproximación que reduzca el número de variables.

En la teoría funcional de la densidad, la variable clave es la densidad $n(\mathbf{r})$ la cual esta dada por:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 \int d\mathbf{r}_4 \dots \int d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, (\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N))|^2 \quad (2.5)$$

2.3. Modelo de Thomas Fermi

Históricamente, la teoría funcional de la densidad tiene sus raíces conceptuales en el modelo de Thomas-Fermi. En 1927, Thomas y Fermi [10] mostraron que para electrones interactuantes que se mueven en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, la relación entre $V_{ext}(\mathbf{r})$ y la distribución de la densidad $n(\mathbf{r})$ se puede expresar como:

$$n(\mathbf{r}) = \gamma [\mu - v_{eff}(\mathbf{r})]^{3/2} \quad (2.6)$$

donde $\gamma = \frac{1}{3\pi^2} (2m\hbar^2)^{3/2}$ y μ es el r potencial químico y el segundo término en la ecuación (2.3) es el potencial electrostático clásico generado por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.

La ecuación (2.6) funciona bien para los sistemas donde la densidad varía lentamente. Aunque el desarrollo de este modelo fue un primer paso importante, la precisión de la ecuación de Thomas-Fermi es limitada dado que no toma en cuenta el intercambio y los efectos de correlación electrónica.

Hohenberg y Kohn comenzaron a partir de la teoría de Thomas-Fermi y establecieron la conexión entre la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ y la ecuación de Schrödinger aplicada a sistemas polielectrónicos [7]. Desde este momento, el trabajo de Hohenberg y Kohn es considerado como el núcleo de la teoría funcional de la densidad.

2.4. Teoría Funcional de la Densidad

La solución de un sistema de muchas partículas en términos de la función de onda ψ requiere el uso de métodos computacionales sofisticados [5]. Una completa y diferente teoría fue propuesta: la Teoría del Funcional de la Densidad, donde la energía total del estado fundamental es calculada como una integral sobre una función que depende solamente de la densidad local del estado fundamental, es decir, la energía es un funcional de la densidad. Una prueba formal de la DFT fue proporcionada por los teoremas de Hohenberg y Kohn [7]. La DFT tiene sus raíces conceptuales en el modelo de Thomas-Fermi [10] de un gas de electrones uniforme y en la aproximación del intercambio local de Slater. En muchos cálculos de estado sólido se obtienen resultados bastante satisfactorios con la DFT en comparación con resultados experimentales, a un costo computacional de tiempo máquina que es relativamente bajo cuando es comparado con otros métodos diferentes para resolver el problema mecánico-cuántico de muchos cuerpos.

En la actualidad existen una gran cantidad de trabajos en la literatura en los que se aplica la DFT. Algunos ejemplos representativos de la literatura que están dedicados a explicar que es la DFT son los libros de Parr-Yang [11] y Martin [12], así como los artículos de las Refs. [13, 14]. Dos pilares de la DFT son los teoremas de Hohenberg-Kohn [7, 15] y las ecuaciones de Kohn-Sham [8], las cuales se describirán de forma breve en las siguientes subsecciones.

2.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Siguiendo la idea de utilizar la DFT para resolver el problema de muchos cuerpos, Hohenberg y Kohn formularon sus famosos teoremas [7], los cuales se convirtieron en parte fundamental del formalismo de la teoría funcional de la densidad.

Teorema 2.4.1 *Hay una y solo una correspondencia entre el potencial externo, V_{ext} , del Hamiltoniano de muchos cuerpos, ec. (2.3) y la correspondiente densidad electrónica del estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$.*

La demostración de este teorema es por el método de reducción al absurdo, se deben suponer dos potenciales diferentes \hat{V}_{ext} y \hat{V}'_{ext} los cuales difieren por más que una constante trivial. Estos potenciales dan lugar a la misma densidad $n_0(\mathbf{r})$, mientras que definen dos diferentes ecuaciones de Schrödinger, siendo las soluciones del estado fundamental $|\Psi_0\rangle$ y $|\Psi'_0\rangle$. Si consideramos dos Hamiltonianos, uno de ellos H con el potencial V_{ext} , la energía total E_0 y la función de onda Ψ_0 . El otro es \hat{H}' con el potencial V'_{ext} , la energía total E'_0 y la función de onda Ψ'_0 . De acuerdo al principio variacional y asumiendo que el estado fundamental no es degenerado se tiene que:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \quad (2.7)$$

2.4 Teoría Funcional de la Densidad

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi'_0 \rangle = E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi'_0 \rangle \quad (2.8)$$

de tal forma que

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi'_0 \rangle \quad (2.9)$$

donde la desigualdad es una consecuencia del hecho que los dos potenciales son diferentes en una forma no trivial. Intercambiando \hat{V}_{ext} y \hat{V}'_{ext} , obtenemos en la misma forma:

$$E'_0 < E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.10)$$

Sumando las desigualdades (2.9) y (2.10) obtenemos

$$(E'_0 + E_0) < (E'_0 + E_0) + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi'_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.11)$$

Los dos últimos términos del lado derecho de la desigualdad (2.11) dan

$$\int n'_0 [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d^3 \mathbf{r} - \int n_0 [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d^3 \mathbf{r} \quad (2.12)$$

debido a la suposición que Ψ_0 y Ψ'_0 corresponden a los dos potenciales. Esto conduce a la contradicción $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ y prueba que la suposición inicial es incorrecta y que el potencial \hat{V}_{ext} es único. Ahora se puede escribir la energía total como un funcional de la densidad electrónica:

$$E[n] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (2.13)$$

donde

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_0 \rangle \quad (2.14)$$

Las consecuencias de este teorema son:

1.-Cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.

2.- De una densidad electrónica no pueden derivarse dos potenciales externos, ya que dada una densidad, el potencial externo ya queda determinado.

3.- La energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica $F[n(\mathbf{r})]$. Siendo la propiedad especial de este funcional su universalidad, debido a que éste no depende de las propiedades del sistema dadas por el potencial externo.

Teorema 2.4.2 *La minimización del funcional universal $F[n(\mathbf{r})]$ respecto a la densidad electrónica, para un potencial externo, da la energía exacta E_0 del estado fundamental.*

De las Ecs. (2.4) y (2.14) se puede escribir

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.15)$$

y del principio variacional se obtiene la siguiente desigualdad:

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle > E[n_0(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

y $E_0 = E[n_0(\mathbf{r})]$.

Los teoremas Hohenberg-Kohn proveen un método exacto para calcular la energía del estado fundamental. Para describir otras propiedades del estado fundamental se tiene que definir los funcionales de la densidad correspondientes a estas propiedades. Debido a que no se conocen las expresiones exactas para estos funcionales, es necesario algunas aproximaciones para construirlos.

2.4.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Mientras que el teorema de Hohenberg-Kohn establece de forma rigurosa que se puede utilizar la densidad, y la densidad solamente, como una variable para encontrar la energía del estado fundamental de un sistema de N_e electrones, no nos dicen nada acerca de la forma explícita del funcional ni cómo calcular la densidad a partir de la función de onda.

Un modelo que presenta una expresión explícita para parte del funcional de Hohenberg-Kohn es el de Thomas-Fermi que proporcionaba una expresión explícita para el funcional de la energía cinética. Sin embargo, pronto se comprobó que el principal problema de ese modelo se debía precisamente a este funcional. El modelo de Thomas-Fermi, por ejemplo, no predice la formación de enlace químico.

Es aquí donde las ecuaciones de Kohn-Sham cambiaron la DFT para convertirla en una herramienta práctica, mostrando que el problema variacional de minimizar el funcional de energía podía ser resuelto mediante la aplicación del método de multiplicadores indeterminados de Lagrange [16]. Comencemos por escribir el funcional de energía total $E[n]$ como

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

La ecuación anterior contiene los términos de energía cinética, energía, debido al potencial exterior, la energía de repulsión Coulombica estática electrón-electrón (término

2.4 Teoría Funcional de la Densidad

Hartree) y la energía de intercambio y correlación. El término E_{xc} incluye la interacción entre todos los electrones.

La dificultad principal radica en encontrar las expresiones de $T[n]$ y $E_{xc}[n]$. La forma explícita de estos términos no se conoce. En general, se utiliza el principio variacional para escribir

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \mu \frac{\delta(N - \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.18)$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange que garantiza la conservación del número de partículas. Según lo propuesto por Kohn y Sham es conveniente dividir el término de energía cinética en dos contribuciones $T = T_0 + T_{xc}$, donde T_{xc} representa la parte de correlación de la energía cinética y T_0 es la energía cinética de las partículas que no interactúan.

La primera suposición de Kohn y Sham es que la función de onda de muchos cuerpos $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ es un determinante de Slater ($\Psi \approx \Phi^{SD}$).

Luego, utilizando la densidad $n(\mathbf{r}) = \sum_{iocc} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ y tomando la derivada al funcional de la ecuación anterior, se llega al conjunto efectivo de ecuaciones de una sola partícula, llamadas ecuaciones de Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

que son las ecuaciones de Schrödinger de una sola partícula, se ha reemplazado el potencial externo por un potencial efectivo.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

donde el potencial de correlación e intercambio está dado por

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(E_{xc}[n])}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.21)$$

Note que la parte de correlación e intercambio de la energía cinética T_{xc} esta incluido en E_{xc} de la ecuación anterior. Las ecuaciones de Kohn-Sham son un algoritmo auto-consistente. Por lo general se comienza con un valor inicial de la densidad $n(\mathbf{r})$, entonces se calcula el correspondiente potencial efectivo $V_{eff}(\mathbf{r})$ y se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham para Ψ_i . A partir de esto se calcula una nueva densidad y se empieza de nuevo, repitiendo este procedimiento hasta que se alcanza la convergencia. Una vez hecho esto, la energía del estado fundamental puede expresarse usando las ecuaciones de Kohn-Sham como

$$E_0 = \sum_{iocc} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

donde la primera suma es sobre todos los estados propios de Kohn-Sham ocupados (*occ-occupied*).

2.4.3. Aproximaciones para $E_{xc}[\mathbf{n}]$

El problema más difícil en muchos cálculos de estructura electrónica radica en la necesidad de tomar en cuenta los efectos de la interacción electrón-electrón. Los electrones se repelen unos a otros debido a la interacción de Coulomb entre las cargas. La energía de Coulomb de un sistema puede ser reducida al mantener los electrones espacialmente separados, pero esto tiene que ser balanceado contra el costo que se da en la energía cinética al deformar la estructura electrónica con el fin de separar a los electrones. La función de onda de un sistema de muchos electrones tiene que ser antisimétrica bajo el intercambio de dos electrones cualesquiera, debido a que los electrones son fermiones. La antisimetría de una función de onda produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo espín disminuyendo la energía de Coulomb del sistema. Esta reducción en la energía, debido a la antisimetría en la función de onda, es conocida como la energía de intercambio. La energía de Coulomb puede ser reducida aún más si los electrones que tienen espines opuestos están también espacialmente separados. En este caso la energía de Coulomb es reducida a costa de incrementar la energía cinética de los electrones; este incremento en la energía es conocido como la energía de correlación.

El modelado de las interacciones de correlación e intercambio se vuelve difícil dentro de la DFT y las ecuaciones de Kohn-Sham, ya que los funcionales de correlación e intercambio no se conocen de forma exacta, excepto para el gas de electrones homogéneo.

Sin embargo, existen aproximaciones que permiten hacer cálculos aplicados a sistemas reales. A continuación se dará una breve descripción de la aproximación de la densidad local (LDA) y de la aproximación del gradiente generalizado (GGA), mientras que en la siguiente sección abordaremos una implementación posterior, desarrollada para tratar sistemas con polarización de espín.

2.4.3.1. La aproximación de la densidad local LDA

La aproximación mas ampliamente usada es la Aproximación de la Densidad Local (LDA), donde la energía de correlación e intercambio depende solo de densidad y las coordenadas donde el funcional es evaluado.

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

2.4 Teoría Funcional de la Densidad

donde $E_{xc}[n]$ es la energía de correlación e intercambio por partícula de un gas de electrones de densidad $n(\mathbf{r})$. Esta cantidad puede ser separada en dos partes,

$$E_{xc}[n] = \varepsilon_x[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[n(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

La parte de intercambio, $\varepsilon_x[n(\mathbf{r})]$ es representada por la energía de intercambio en un gas uniforme de electrones con una densidad particular. La primera representación fue derivada por Bloch en 1929 [17] y esta dada por:

$$\varepsilon_x[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.25)$$

La parte de correlación no es posible derivarla analíticamente, pero puede ser calculada numéricamente con alta precisión usando simulación de Monte Carlo.

A pesar de que la LDA es una aproximación simple, conduce a resultados sorprendentemente precisos para sólidos y superficies, incluyendo aquellos que presentan variaciones rápidas en la densidad. Sin embargo, tiende a subestimar la energía del estado fundamental y de ionización, mientras que sobrestima la energía de enlace.

La exactitud de la LDA es sin duda insuficiente en sistemas moleculares y en sistemas fuertemente correlacionados como los fermiones pesados.

2.4.3.2. La aproximación de gradiente generalizado GGA

La Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) surge como un primer intento en ir más allá que la LDA en el uso de la información, no sólo de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ en un punto \mathbf{r} particular, sino también en el uso de la información sobre el gradiente de densidad $\nabla n(\mathbf{r})$ con el fin de dar cuenta de la falta de homogeneidad de la verdadera densidad electrónica. Es conveniente definir la forma generalizada del funcional:

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

Para sistemas donde la densidad varía lentamente, la aproximación GGA ha conducido a mejores resultados que usando LDA. También en sistemas moleculares y energía del estado fundamental.

2.4.4. Celdas periódicas

A pesar de las aproximaciones que se han mencionado, aún queda la formidable tarea de tratar un número muy grande de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial estático de un número muy grande de núcleos o iones. Por lo cual, dos dificultades tienen que ser superadas: primero debemos calcular una función de onda para cada uno de los electrones en el sistema, pero cada función de onda electrónica se extiende sobre el sólido completo, por tanto se requiere un conjunto base muy grande

para expandir cada función de onda.

Se han superado estos problemas al considerar un sistema periódico y aplicando el teorema de Bloch a las funciones de onda electrónicas.

2.4.4.1. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch [17] establece que en un sólido periódico cada autofunción de onda electrónica de un Hamiltoniano monoeléctrico puede ser escrita como un producto de una onda plana y una parte que reproduce la periodicidad de la celda,

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}]f_i(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

La parte de la celda periódica de la función de onda puede ser expandida utilizando un conjunto base, el cual consta de un conjunto discreto de ondas planas cuyos vectores son los vectores de la red recíproca del cristal,

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}] \quad (2.28)$$

donde los vectores de la red recíproca \mathbf{G} están definidos por $\mathbf{G}\cdot\mathbf{l} = 2\pi m$ para todas las \mathbf{l} , donde \mathbf{l} es un vector de la red del cristal y m es un entero [18]. Por lo tanto, cada función de onda electrónica puede ser escrita como una suma de ondas planas,

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}] \quad (2.29)$$

2.4.4.2. Puntos K

Los estados electrónicos están permitidos sólo en un conjunto de puntos \mathbf{k} , determinados por las condiciones de frontera que se aplican a los sólidos. La densidad de los puntos \mathbf{k} permitidos es proporcional al volumen del sólido. El número, muy grande, de electrones en el sólido está cuantificado por un número muy grande de puntos \mathbf{k} , y sólo un número finito de estados electrónicos son ocupados en cada punto \mathbf{k} . El teorema de Bloch cambia el problema de calcular un número muy grande de funciones de onda electrónicas, a uno en que se calculan un número finito de funciones de onda en un número muy grande de puntos \mathbf{k} . Los estados ocupados en cada punto \mathbf{k} contribuyen al potencial electrónico en el sólido, de tal forma que, en principio, se necesita un número muy grande de cálculos para obtener este potencial. Por lo tanto, es posible representar las funciones de onda electrónicas sobre una región del espacio \mathbf{k} por las funciones de onda a un solo punto \mathbf{k} . En este caso, solo se necesitan los estados electrónicos en un número muy grande de puntos \mathbf{k} para calcular el potencial electrónico, y por lo tanto, determinar la energía total de un sólido.

Hasta la fecha se han construido diferentes métodos para obtener aproximaciones al potencial electrónico y la contribución de la energía de una banda electrónica completa,

2.4 Teoría Funcional de la Densidad

al calcular los estados electrónicos en un conjunto especial de puntos \mathbf{k} en la zona de Brillouin [19, 20, 21, 22]. Utilizando estos métodos, se puede obtener una aproximación muy precisa para el potencial electrónico y la energía total, de un aislante o un semiconductor, al calcular los estados electrónicos en un número muy pequeño de puntos \mathbf{k} . El potencial electrónico y la energía total es más difícil de calcular si el sistema es metálico, debido al número de puntos \mathbf{k} que es requerido para describir la superficie de Fermi de forma precisa.

La magnitud de cualquier error en la energía total debido a utilizar un número de puntos \mathbf{k} inadecuado, siempre puede ser reducido al utilizar un conjunto de puntos \mathbf{k} más denso. La energía total calculada convergerá conforme aumenta la densidad de puntos \mathbf{k} , y el error debido al conjunto finito de puntos \mathbf{k} se aproximará a cero [23].

2.4.4.3. Conjunto base de ondas planas

El teorema de Bloch establece que la función de onda electrónica en cada punto \mathbf{k} puede ser expandida en términos de un conjunto base de ondas planas. En principio, un conjunto base de ondas planas muy grande es necesario para expandir cualquier función de onda electrónica periódica. Sin embargo, los coeficientes $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ para las ondas planas con una pequeña energía cinética $\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ son típicamente más importantes que aquellos con una energía cinética grande. Así, el conjunto base de ondas planas puede ser truncado para incluir solo ondas planas que tengan energías cinéticas menores a alguna energía de corte E_{cut} particular. Si se requiere un continuo de conjuntos base de ondas planas para expandir cada función de onda electrónica, el conjunto base sería muchísimo muy grande sin importar que tan pequeña sea la energía de corte.

La aplicación del teorema de Bloch permite que la función de onda electrónica sea expandida en términos de un conjunto discreto de ondas planas. Por lo cual, al introducir una energía de corte al conjunto base discreto de ondas planas se produce un conjunto base finito.

El truncar el conjunto base a una energía de corte finita conducirá a un error en la energía total calculada. Sin embargo, es posible reducir la magnitud del error al incrementar el valor de la energía de corte. En principio, la energía de corte debería incrementarse hasta que la energía total halla convergido.

Una dificultad asociada con el uso de un conjunto base de ondas planas es que el número de estados básicos cambia de forma discontinua con la energía de corte. En general, estas discontinuidades ocurrirán a diferentes energías de corte para diferentes puntos \mathbf{k} en el conjunto de puntos \mathbf{k} . Además, a una energía de corte fija, un cambio en el tamaño o forma de la celda unitaria causará una discontinuidad en el conjunto base de ondas planas. Este problema, puede ser reducido al utilizar un conjunto de puntos \mathbf{k} mas denso, de tal forma que el peso que se da a cualquier estado del conjunto base

de ondas planas, en particular, es reducido.

2.4.5. Pseudopotenciales

A pesar de que el teorema de Bloch establece que las funciones de onda electrónicas pueden ser expandidas utilizando un conjunto discreto de ondas planas, un conjunto base de ondas planas es usualmente muy poco adecuado para expandir las funciones de onda electrónicas debido a que se necesita un gran número de ondas planas para expandir los orbitales fuertemente enlazados del núcleo y seguir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de los electrones de valencia en la región del núcleo. Se necesitaría un conjunto base de ondas planas extremadamente grande para ejecutar los cálculos de todos los electrones, y una gran cantidad de tiempo de cómputo para calcular las funciones de onda electrónicas. La aproximación del pseudopotencial permite a las funciones de onda electrónicas ser expandidas utilizando un número mucho más pequeño de estados base de la función de onda.

Es bien sabido que la mayor parte de las propiedades de los sólidos son dependientes de los electrones de valencia en un grado mucho mayor que los electrones cercanos al núcleo. La aproximación del pseudopotencial usa esto, al remover los electrones cercanos al núcleo y reemplazarlos, junto con el potencial iónico, por un pseudopotencial débil que actúa en un conjunto de pseudo-funciones de onda. En la Fig. 2.1 se muestra un potencial iónico, la función de onda de valencia y el correspondiente pseudopotencial y la pseudo-función de onda. Las funciones de onda de valencia oscilan rápidamente en la región ocupada por los electrones cercanos al núcleo debido al fuerte potencial iónico en esta región. Estas oscilaciones mantienen la ortogonalidad entre las funciones de onda de los electrones cercanos al núcleo y las funciones de onda de valencia, lo cual es requerido por el principio de exclusión.

El pseudopotencial es construido, idealmente, de tal forma que sus propiedades de dispersión o cambio de fase para las pseudo-funciones de onda sean idénticas a las propiedades de dispersión del ion y de los electrones cercanos al núcleo para las funciones de onda de valencia, pero de tal forma que que las pseudo-funciones de onda no tengan nodos radiales en la región cercana al núcleo. Fuera de la región cercana al núcleo los dos potenciales serán idénticos y la dispersión de los dos potenciales será indistinguible.

2.5 Extensión para sistemas con polarización de espín

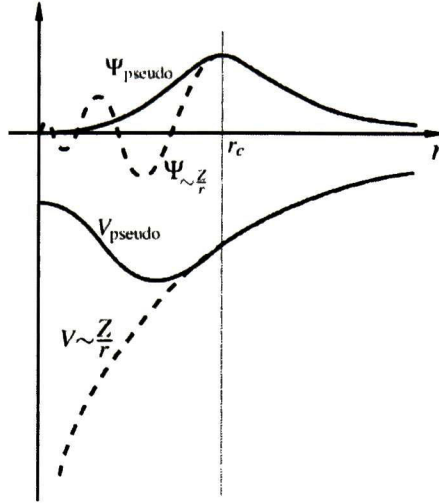


Figura 2.1: Comparación de una función de onda y potencial de Coulomb de los núcleos (azul) con la pseudofunción y pseudopotencial por encima de un radio de corte determinado r_c (rojo)

Dentro del programa VASP, sec. 2.7, se utilizan los pseudopotenciales ultrasuaves y el método PAW (Projector Augmented Wave) [24, 25]. Para aquellos que deseen ver un poco más de la teoría que hay detrás del método PAW y de los pseudopotenciales ultrasuaves, les será de utilidad ver las Refs. [24, 25, 26].

2.5. Extensión para sistemas con polarización de espín

La formulación inicial de la Teoría funcional de la densidad fué desarrollada para evaluar sistemas sin polarización de espín es decir, sistemas no magnéticos. En principio, la DFT se puede aplicar a sistemas magnéticos donde la polarización de espín conduce a una densidad de magnetización $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, dado que la magnetización es un funcional $\mathbf{m}[n(r)]$ de la densidad del estado fundamental $n(\mathbf{r})$. En 1972, Barth y Hedin [27] extendieron la DFT para el caso de sistemas con polarización de espín, también conocida como SDFT. Ellos consiguieron esto, haciendo una formulación de los funcionales en términos de la matriz de densidad de espín $\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ la cual esta definida como

$$\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\delta_{\alpha\beta} + \mathbf{m}(\mathbf{r})\sigma_{\alpha\beta} \quad (2.30)$$

donde $\sigma \equiv (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ son las matrices de Paulí

Para introducir el campo vector $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ en la formulación de la DFT vamos a generalizar la notación de los orbitales de Kohn-Sham. En el caso de sistemas sin polar-

ización de espín los orbitales son representados por funciones escalares. Para describir una densidad de magnetización general usando la función de onda de una sola partícula debemos recurrir a la representación de un campo espinorial con dos componentes:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

donde $\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})$ y $\varphi_{i\beta}(\mathbf{r})$ corresponden a las dos proyecciones de espín. En términos de estas dos componentes, la matriz de densidad puede ser representada en la forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{iocc} \begin{bmatrix} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} [\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})\varphi_{i\beta}(\mathbf{r})]^* = \sum_{iocc} \begin{bmatrix} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})\varphi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}) \\ \varphi_{i\beta}(\mathbf{r})\varphi_{i\beta}^*(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

Dentro del magnetismo colineal los elementos fuera de la diagonal de la matriz son cero, pero este no es el caso para los no-colineales como veremos en la próxima sección.

Usando espinores, la densidad de magnetización $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ y la densidad de carga $n(\mathbf{r})$ pueden ser expresadas

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mu_B \sum_{iocc} \Psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \sigma \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

$$n(\mathbf{r}) = \mu_B \sum_{iocc} \psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{I} \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

donde μ_B es el Magneton de Bohr e \mathbf{I} es la matriz identidad.

Como se muestra en la Ref. [28] la matriz de densidad es una magnitud física básica que únicamente nos permite determinar las propiedades del estado fundamental de un sistema magnético-electrónico. En particular, la energía total es un funcional de la matriz de densidad y asume su valor mínimo para el estado fundamental de la matriz de densidad. El primer paso, es determinar la energía total como un funcional de la matriz de densidad para luego aplicar el procedimiento de variación y encontrar el mínimo del funcional. En el caso de sisemas con polarización de espín una representación estándar del funcional de la energía esta dado por

$$E[n(\bar{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int d(\mathbf{r}) d' \frac{n(\mathbf{r})n'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{\alpha\beta} \int \nu_{\alpha\beta}^{ext}(\mathbf{r}) \rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.35)$$

Siguiendo de igual forma, como en el caso de las ecuaciones de Kohn-Sham, podemos escribir

$$\sum_{\beta} \left[-\delta_{\alpha\beta} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \nu_{\alpha\beta}^{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \delta_{\alpha\beta} \varepsilon_i \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

donde los elementos de la matriz del potencial efectivo pueden escribirse como

2.5 Extensión para sistemas con polarización de espín

$$\nu_{\alpha\beta}^{eff}(\mathbf{r}) = \nu_{\alpha\beta}^{ext}(\mathbf{r}) + \delta_{\alpha\beta}(\mathbf{r})e^2 \int \frac{n(n'(\mathbf{r}))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d'(\mathbf{r}) + \nu_{\alpha\beta}^{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

con los elementos de la matriz del potencial de correlación e intercambio

$$\nu_{\alpha\beta}^{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta[E_{xc}(\rho)]}{\delta\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r})} \quad (2.38)$$

2.5.1. Magnetismo no-colineal

La diferencia esencial entre magnetismo colineal y no colineal es la ausencia de un eje de rotación común, naturalmente cuantizado para todo el cristal en el caso del magnetismo no colineal. Como un resultado, cada estado electrónico en un ferromagneto no-colineal puede ser tratado como una función de dos componentes espinoriales (ver ecuación 2.31). Aquí, seguiremos la formulación dada en Ref. [29].

Definimos la matriz de rotación de espín $-\frac{1}{2}$ estándar $U(\theta, \phi)$ como sigue

$$U(\theta, \phi) = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) \exp(i\phi/2) & \sin(\theta/2) \exp(-i\phi/2) \\ -\sin(\theta/2) \exp(i\phi/2) & \cos(\theta/2) \exp(-i\phi/2) \end{bmatrix} \quad (2.39)$$

y la función de onda espinorial puede ser escrita de la siguiente forma

$$\begin{bmatrix} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = U[\theta(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

donde los ángulos polares $\theta(\mathbf{r})$ y $\phi(\mathbf{r})$ determinan la dirección del momento de espín del estado dado en el punto \mathbf{r} . En consecuencia la matriz de densidad de un cristal, no es diagonal, en el caso de magnetismo no-colineal

$$\rho(\mathbf{r}) \begin{bmatrix} \rho_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}) & \rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \\ \rho_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) & \rho_{\beta\beta}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

La suma de los elementos de la diagonal de $\rho(\mathbf{r})$ da la densidad de carga, mientras que la diferencia de ellos da la proyección de la densidad de la magnetización en el eje de cuantización global. Los elementos no diagonales de la matriz determinan la componente perpendicular de la densidad de magnetización con el eje de cuantización y son responsables de la no-colinealidad de la estructura magnética.

En el apartado anterior, al derivar las ecuaciones de Kohn-Sham, no hicimos ningún supuesto de colinealidad, es decir, todos los espines estaban paralelos o anti-paralelos al eje cuantización global. Por lo tanto, para un material ferromagnético no-colineal, las ecuaciones de Kohn-Sham toman la misma forma.

Además, en la aproximación local de la variación espacial, en la dirección de magnetización para un punto dado, no influye el potencial de correlación e intercambio (véase

la ecuación (2.37)). De esta propiedad se deduce que para tal sistema, es conveniente elegir el eje paralelo a la dirección z de magnetización en ese punto. En este marco de referencia, los elementos que no pertenecen a la diagonal de la matriz densidad se convierten en cero y el resultado de la teoría del gas ferromagnético de electrones se puede emplear para determinar la forma del potencial de correlación e intercambio.

Con la ayuda de las matrices de rotación de espín $-\frac{1}{2}$ podemos transformar la matriz de densidad, de un sistema coordenado global a un sistema de coordenadas local, como

$$\begin{bmatrix} \rho_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}) & \rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \\ \rho_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) & \rho_{\beta\beta}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = U[\theta(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})]^\dagger \begin{bmatrix} \rho_+(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & \rho_-(\mathbf{r}) \end{bmatrix} U[\theta(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})] \quad (2.42)$$

donde los ángulos polares $\theta(\mathbf{r})$ y $\phi(\mathbf{r})$ determinan la dirección de la magnetización local en un punto \mathbf{r} y se definen por las componentes de la matriz de densidad en el sistema global:

$$\tan \phi_{\mathbf{r}} = -\frac{\text{Im}[\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r})]}{\text{Re}[\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r})]} \quad (2.43)$$

$$\tan \theta(\mathbf{r}) = \frac{2(\{\text{Re}[\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r})\}]^2 + \text{Im}[\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r})\}]^2)^{\frac{1}{2}}}{\rho_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}) - \rho_{\beta\beta}(\mathbf{r})} \quad (2.44)$$

Finalmente, el potencial efectivo $v^{eff}(\mathbf{r})$ se puede escribir de la forma

$$v^{eff}(\mathbf{r}) = U[\theta(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})]^\dagger \begin{bmatrix} v_+^{eff}(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & v_-^{eff}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} U[\theta(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})] \quad (2.45)$$

donde

$$v_\sigma^{eff}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_{n\nu} \frac{Z_\nu}{|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{a}_\nu)|} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_\sigma^{xc}[\rho_+(\mathbf{r}), \rho_-(\mathbf{r})], \quad \sigma = \pm 1 \quad (2.46)$$

En la ecuación anterior Z_ν es el número atómico, \mathbf{R}_n son los vectores de la red y \mathbf{a}_ν son las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad. Al igual que en el caso de las ecuaciones de Kohn-Sham sin polarización de espín, se tiene que resolver de manera auto-consistente. En comparación con el caso de magnetismo colineal, el problema actual es mucho más complicado, esto se debe a los grados de libertad adicionales relacionados con la variación espacial en la dirección de la magnetización.

2.5.1.1. Aproximación de átomos esféricos (ASA)

Con el fin de simplificar el problema, se usa generalmente la aproximación de átomos esféricos (ASA) en donde se supone que dentro de las esferas atómica, la dirección de magnón es constante y la no-colinialidad de la estructura magnética se reduce a las diferentes direcciones de los momentos magnéticos de los diferentes átomos. En este

2.5 Extensión para sistemas con polarización de espín

caso, los ángulos θ y φ en la ecuación anterior se convierten en \mathbf{r} independientes y se puede determinar a través de una formula similar a la ecuación (2.31), pero con el uso de la integral de la matriz de densidad:

$$\rho_{n\nu} = \int_{\Omega_{n\nu}} \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

donde la integral debe realizarse sobre todas las $n\nu$ esferas con radios S_ν . Asumiendo un potencial con simetría esférica dentro de las esferas atómicas, podemos re-escribir el potencial efectivo de la ecuación (2.46) en la forma final

$$v^{eff}(\mathbf{r}) = U(\theta(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r}))^\dagger \begin{bmatrix} v_{+,n\nu}^{eff}(|\mathbf{r}_{n\nu}|) & 0 \\ 0 & v_{-,n\nu}^{eff}(|\mathbf{r}_{n\nu}|) \end{bmatrix} U(\theta_{n\nu}, \phi_{n\nu}) \Theta_\nu(|\mathbf{r}|) \quad (2.48)$$

donde

$$\Theta_\nu(|\mathbf{r}|) = \begin{cases} \Theta_\nu(\mathbf{r}) = 1, & r < S_\nu \\ \Theta_\nu(\mathbf{r}) = 0, & r > S_\nu \end{cases} \quad (2.49)$$

La puesta en práctica del magnetismo no-colineal en el método de onda esférica aumentada (ASW) se discute en detalle en las referencias [29, 30, 31] y no se presentan aquí. Una breve introducción a este método se dará en la última sección de este capítulo.

2.5.1.2. Espiral de espín

La espiral de espín es una forma particular de la estructura del magnetismo no-colineal, que se define por las coordenadas cartesianas del vector de magnetización como

$$\mathbf{m}_{n\nu} = m_\nu (\cos(\mathbf{q}\mathbf{R}_n + \phi_\nu) \sin(\mathbf{q}\mathbf{R}_n + \phi_\nu) \sin \theta_\nu, \cos \theta_\nu) \quad (2.50)$$

donde m_ν es la magnitud del momento magnético del átomo (ν), $(\mathbf{q}\mathbf{R}_n + \phi_\nu)$ y θ_ν son los ángulos polares, \mathbf{R}_n un vector de la red y \mathbf{q} es el vector de onda que caracteriza la espiral de espín. Una representación esquemática de la estructura espiral de espín, con el vector \mathbf{q} paralelo al eje z se muestra en la Figura (2.2). Una aparente dificultad para el cálculo de primeros principios de una estructura en espiral es la falta de simetría de traslación a lo largo de la dirección del vector de onda \mathbf{q} . En este caso se tiene que construir una supercelda a lo largo de esta dirección cuyas dimensiones quedan determinadas por la longitud de onda de la espiral, con esto, el tratamiento de pequeñas excitaciones \mathbf{q} se hace imposible debido al tamaño de la supercelda. Sin embargo, se puede demostrar que las configuraciones de espiral de espín pueden ser descritas sin recurrir a las superceldas [32, 33, 34]. Esto se puede lograr con la ayuda del teorema de Bloch generalizado que permite el tratamiento de espirales de espín en la DFT.

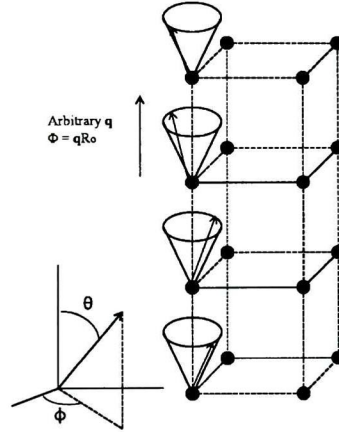


Figura 2.2: Estructura de espín de espiral con vector \mathbf{q} paralelo al eje de las z

2.5.1.3. Teorema de Bloch generalizado

Como se ve en la figura 2.2 y la ecuación (2.50) todos los átomos de la estructura espiral separados por una traslación \mathbf{R}_n poseen momentos magnéticos de la misma magnitud y por lo tanto son equivalentes. Esta equivalencia conduce a la generalización del teorema de Bloch. Este hecho fué señalado por primera vez por Herring [32] y más tarde por Sandratskii [33, 34].

Las transformaciones que combinan una traslación $T_{\mathbf{R}}$ de la red y una rotación de espín alrededor del eje z por un ángulo $\phi = \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n$ dejan invariante la estructura de espiral. Los operadores de simetría que describen estas transformaciones pertenecen a un grupo llamado espacial de espín (SSG). Las traslaciones generalizadas tienen las siguientes propiedades: i) los espinores se transforman de acuerdo con

$$\{\mathbf{q}\mathbf{R}_n | \mathbf{T}_{\mathbf{R}}\} \psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}/2} & 0 \\ 0 & e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}/2} \end{pmatrix} \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.51)$$

ii) y conmutan con el Hamiltoniano de Kohn-Sham de una estructura de espiral de espín, y iii) también forman un grupo abeliano isomorfo para el grupo de traslación del espacio común por el vector \mathbf{R}_n . El isomorfismo de estos dos grupos lleva coincidentemente a la misma representación irreducible, lo que constituye el teorema de Bloch de las traslaciones del espacio común. El teorema de Bloch generalizado se da como

$$\{\mathbf{q}\mathbf{R}_n | \mathbf{T}_{\mathbf{R}}\} \psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

donde el vector \mathbf{k} se encuentra en la primera zona de Brillouin, definida de forma usual por los vectores \mathbf{R}_n . La ecuación anterior (2.52) nos permite escribir cualquier

2.6 Cálculo de primeros principios de la interacción de intercambio

función propia en la forma

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} u_k(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

donde los "espinors" u_k tienen la periodicidad generalizada del Hamiltoniano

$$\{\mathbf{q}\mathbf{R}_n|\mathbf{T}_\mathbf{R}\} u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \quad (2.54)$$

Estas propiedades nos permite resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en presencia de espirales de espín sin el uso de superceldas.

2.5.2. Método (ASW)

El método de las ondas esféricas aumentadas (ASW) fué desarrollado en los años setenta por A. R. Williams, J. Kübler y C. D Gelatt con el propósito de la resolver las ecuaciones de Kohn-Sham de una sola partícula dentro de la DFT [35]. Es uno de los métodos más eficientes para el cálculo de propiedades electrónicas y magnéticas en sólidos reales. El método se basa en la aproximación de Born-Oppenheimer y hace uso de la periodicidad cristalina y el teorema de Bloch. El paquete de programas ASW emplea tanto en la aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para el potencial de correlación e intercambio dentro de la aproximación de esferas atómicas (ASA).

El método ASW completo incluye el núcleo y los electrones de valencia en los cálculos autoconsistentes. Por esta razón, permite el tratamiento de toda la tabla periódica entre ellos, los átomos de los metales de transición, así como los lantánidos y actínidos.

Finalmente, el método de ASW permite cálculos no-relativistas, así como cálculos relativistas escalares y totalmente relativistas además de que puede manejar cálculos de espín restringido y espín polarizado. Una característica distintiva del método ASW es que permite el tratamiento de los sistemas con magnetismo colineal.

2.6. Cálculo de primeros principios de la interacción de intercambio

Antes de introducir los metodos de primeros principios para el cálculo de las interacciones de intercambio en sistemas magnéticos revisaremos brevemente dos aspectos diferentes del magnetismo en los sólidos y los principales mecanismos de intercambio en los sistemas con momentos locales.

2.6.1. Modelos de Magnetismo

El magnetismo ha sido un tema de mucho interés e intensas investigaciones en el campo de la física aplicada al estudio de los materiales en el último siglo.

Se han propuesto dos modelos para describir el magnetismo en los materiales: el modelo de electrones localizados y el modelo de electrones itinerantes. El primero ha sido utilizado con éxito en aislantes magnéticos y elementos de las series de los lantánidos y actínidos y el segundo para los metales de transición $3d$ y sus aleaciones.

Estos dos modelos son opuestos pero complementarios entre sí para ilustrar las propiedades intrínsecas del magnetismo de los materiales. Sin embargo, aún se encuentran en etapa de desarrollo y en muchos casos no pueden ser separados uno del otro. Actualmente, se ha producido una tendencia a combinar estos dos modelos para desarrollar una teoría unificada [36].

En esta sección se presentará una descripción breve de éstos dos modelos e introduciremos el modelo clásico de Heisenberg para el tratamiento del magnetismo temperatura a finita en los sistemas de electrones itinerantes.

2.6.1.1. Modelo de electrones localizados

La teoría moderna del magnetismo se ha iniciado con el concepto de momento magnético local de tamaño fijo. Dentro de este concepto, Langevin dió una explicación de la ley de Curie de susceptibilidad magnética [37]. Posteriormente Weiss introdujo la noción de una interacción (campo molecular) entre los momentos magnéticos atómicos para explicar el orden magnético espontáneo en los sólidos. La combinación de este nuevo concepto con los estudios de Langevin, Weiss fue capaz de explicar las propiedades a temperatura finita de metales de transición ferromagnéticos $3d$ [38].

A pesar de que la teoría de Langevin-Weiss explica con bastante éxito las propiedades esenciales de ferromagnetismo, tanto por debajo como por encima de la temperatura de Curie, la magnitud del campo molecular, que es el responsable del orden magnético, no puede ser explicado dentro de la física clásica. Puesto que la interacción dipolo-dipolo en un campo magnético, da un valor estimado para el campo molecular, que es dos o tres órdenes de magnitud menor que el observado para la temperatura de Curie.

Mediante el uso de la mecánica cuántica, en 1928, Heisenberg, propuso un modelo mas general atribuyendo el origen del campo molecular de Weiss a la interacción de intercambio cuántico entre los momentos magnéticos [39]. Si \mathbf{S}_i es el momento magnético atómico para un sitio dado, entonces el modelo de Heisenberg está dado por

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2.55)$$

donde J_{ij} es la constante de interacción de intercambio magnético interatómico. Aquí se introduce fenomenológicamente pero su interpretación física se discutirá en la próxima sección. Si $J_{ij} > 0$ sabemos que tenemos un material ferromagnético, mientras

2.6 Cálculo de primeros principios de la interacción de intercambio

que si $J_{ij} < 0$ sabemos que es antiferromagnético. En principio, los otros ordenamientos magnéticos que se conocen, como ferrimagnetismo y helimagnetismo pueden derivarse también del modelo de Heisenberg. Por otra parte, el modelo de Heisenberg ha conducido al descubrimiento de las ondas de espín (magnones) como excitaciones elementales.

2.6.1.2. Modelo de electrones itinerantes

El magnetismo en metales se explica generalmente sobre una base de imágenes de electrones itinerantes. La razón principal de esto, es que la magnetización de saturación en los metales de transición $3d$ y sus aleaciones no es un entero. Bloch discutió por primera vez la posibilidad de estudiar el ferromagnetismo en un gas de electrones basándose en la aproximación de Hartree-Fock [40]. Más tarde Wigner señaló la importancia de la interacción electrón-electrón en la supresión de la aparición de ferromagnetismo en el gas de electrones [41]. Así, la aparición de ferromagnetismo en los metales de transición se consideraba relacionado con el carácter atómico de los electrones $3d$ y sobre todo de la interacción de intercambio.

Stoner ha elaborado un modelo de electrones itinerantes para explicar el ferromagnetismo de los metales de transición $3d$ [42]. En el modelo de Stoner, el magnetismo en metales surge de una división entre las bandas de espín *up* y *down* y se ve favorecida cuando la densidad de estados es alta en el nivel de Fermi. La inestabilidad de los estados no magnéticos con respecto de la formación de un orden ferromagnético está dado por el criterio de Stoner, que se define por

$$IN(E_F) > 1 \tag{2.56}$$

donde I es la integral de intercambio interatómica y $N(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi. Se puede ver desde el criterio de Stoner que si existe ferromagnetismo de los electrones itinerantes, este depende del producto de la integral de intercambio y la DOS en el nivel de Fermi. El modelo de Stoner explica muy bien por qué Fe, Co y Ni son ferromagnéticos y algunos otros no lo son. Para los metales de transición, los valores calculados de I y $N(E_F)$ se pueden encontrar en [43]. Cabe señalar que los cálculos de estructura de bandas ha jugado un papel de vital importancia para comprender el magnetismo de electrones itinerantes [31].

Sin embargo, el modelo de Stoner no es capaz de reproducir la temperatura de Curie medida y observada por la ley de Curie-Weiss. Las temperaturas calculadas para los metales $3d$ parecen ser demasiado altas comparadas con las observadas. Se ha mejorado este modelo al tener en cuenta el efecto de las fluctuaciones de espín en un campo auto-consistente renormalizado (SCR) [36]. Estos estudios construyeron un puente entre el extremo de los dos modelos (localizado e itinerantes) unificandolos en uno solo. En concreto, estas nuevas teorías han sido muy exitosas en la descripción de varias propiedades, sobre todo aquellas donde falla el modelo de electrones itinerantes.

2.6.1.3. Modelo clásico de Heisenberg para electrones itinerantes

Aunque las propiedades magnéticas de los metales de transición $3d$ y sus aleaciones se describen, esencialmente, haciendo uso del modelo de electrones itinerantes, las propiedades termodinámicas de este tipo de sistemas magnéticos con frecuencia se describen, cuantitativamente, por el modelo de Heisenberg. Esto se debe al hecho de que se ha observado que la susceptibilidad de Curie-Weiss y la dependencia de la magnetización con la temperatura de Curie, tienen como característica principal de la formación de momentos locales en ellos. Las teorías de fluctuaciones de espín muestran que sólo un modelo clásico y efectivo de Heisenberg se puede introducir para estudiar los metales de transición, ofreciendo una descripción sencilla y precisa del magnetismo en estos sistemas [16]. El procedimiento consiste en mapear el complicado sistema de electrones itinerantes en un Hamiltoniano de Heisenberg efectivo con espines clásicos:

$$H_{eff} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \quad (2.57)$$

donde J_{ij} es el parámetro de intercambio efectivo y \mathbf{e}_i es el vector unitario que apunta en la dirección del momento magnético en el sitio i . Los valores de los momentos magnéticos son absorbidos por el parámetro de intercambio J_{ij} . Las interacciones de intercambio efectivo J_{ij} entre los momentos magnéticos se determina a partir de cálculos de primeros principios.

Una vez que se obtienen las constantes de intercambio J_{ij} , la dinámica de espín y las propiedades termodinámicas, tales como la rigidez de la onda de espín y temperatura de Curie se pueden determinar a partir de la aplicación del Hamiltoniano efectivo, ecuación (2.57).

2.6.2. Origen del Magnetismo: Interacción de intercambio

En la materia, los momentos magnéticos no son libres generalmente, sino que interactúan unos con otros. Estas interacciones son el resultado de un comportamiento colectivo de los momentos magnéticos, que se manifiesta, por debajo de una temperatura crítica, con un ordenamiento magnético conocido como ferromagnetismo o antiferromagnetismo por encima de esa temperatura. Entre las diferentes interacciones en sistemas magnéticos sólo las interacciones de intercambio son dominantes y son responsables del comportamiento magnético microscópico. Por tanto, es de primordial importancia para la determinación de las excitaciones magnéticas y, por tanto, la temperatura de Curie, etc. de los sistemas ferromagnéticos.

Para la descripción de las características fundamentales de la interacción de intercambio es necesario un enfoque avanzado de la mecánica cuántica y su tratamiento cuantitativo queda fuera del alcance de esta tesis, pero, en términos generales, el intercambio es un efecto combinado del principio de exclusión de Pauli, la repulsión

2.6 Cálculo de primeros principios de la interacción de intercambio

electrostática de Coulomb y la energía cinética. El Principio de exclusión de Pauli mantiene separados los electrones con espines paralelos, por lo que reduce su repulsión electrostática. La diferencia de energía entre la configuración de espines paralelos y antiparalelos es la que se define como la energía de intercambio. Las estructuras magnéticamente ordenadas son el resultado de interacciones directas o indirectas entre los momentos locales en sitios o momentos electrónicos deslocalizados en un cristal. En las siguientes secciones se describirá brevemente los tres principales mecanismos de intercambio que se observan con mayor frecuencia en los sistemas con formación de momentos locales.

2.6.2.1. Intercambio directo

Esta interacción es la consecuencia directa del principio de exclusión de Pauli y depende en gran medida de la superposición de las funciones de onda que participan (ver la figura 2.3). Para pequeñas distancias interatómicas, ocurre un acoplamiento antiferromagnético como en Cr y Mn. Al aumentar la distancia, se favorece el estado ferromagnético como en Fe, Co, Ni. Para distancias muy grandes el acoplamiento desaparece y entonces los sistemas son paramagnéticos [44].

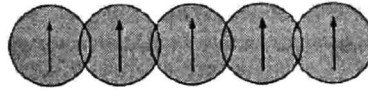


Figura 2.3: Representación esquemática del intercambio directo entre átomos vecinos [29]

2.6.2.2. Intercambio RKKY

La interacción de intercambio indirecto RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya y Yosida) son importantes a distancias más allá de las distancias atómicas. Esta interacción es mediada por los electrones de conducción (s, p). Un momento magnético en el sitio i polariza el s, p - *electrón* del gas y un segundo momento en el sitio j siente la polarización inducida. Esta interacción se inicia en sistemas ferromagnéticos a distancias pequeñas y oscila entre valores positivos y negativos, con un período de $\lambda_F/2$, donde $\lambda_F = 2\pi/\kappa_F$ es la longitud de onda de Fermi y κ_F es el vector de onda de Fermi.

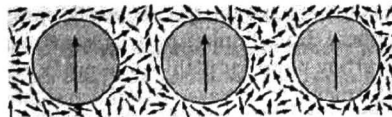


Figura 2.4: Representación esquemática del intercambio indirecto mediado por conducción de electrones [18]

En general, el intercambio RKKY da lugar a un sistema ferromagnético si κ_F es pequeña (banda casi vacía) y antiferromagnético cuando $\kappa_F \sim \pi/a$ (banda media llena). Esta interacción puede dar lugar a estructuras magnéticas de largo período (helimagnetismo, etc), que pueden ser desproporcionadas comparadas con el espacio reticular. Este mismo mecanismo es responsable también del intercambio de intercapas en las estructuras de acoplamiento oscilatorio GMR [45, 46] y el acoplamiento de los electrones $4f$ en elementos de tierras raras.

2.6.2.3. Superintercambio

En la mayoría de los aislantes magnéticos tales como el MnO , los átomos magnéticos están separados por átomos diamagnéticos. Así, los iones magnéticos están situados a distancias muy lejanas de sus funciones de onda $3d$ como para que se superpongan y las interacciones de intercambio son mediados por los átomos diamagnéticos, es decir, a través de la superposición de funciones de onda $3d$ y p . El valor y el signo de la interacción de este intercambio (también llamado superintercambio) dependerá en gran medida del tipo de orbitales $3d$ que participan (ejemplo, e_g o t_{2g}), el número de electrones y también el ángulo $Mn - O - Mn$. Este complejo mecanismo puede iniciar ferro y tener carácter de acoplamiento antiferromagnético.

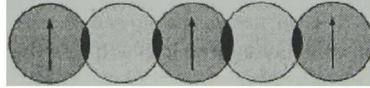


Figura 2.5: Representación esquemática del superintercambio entre átomos no magnéticos [29]

En cada una de las secciones anteriores se presenta la representación esquemática de los tres principales mecanismos de intercambio entre los momentos localizados.

Todas estas interacciones de intercambio contribuyen a la formación de diversas estructuras magnéticamente ordenadas a través de fenómenos de cooperación que conducen al magnetismo macroscópico. A pesar de que estos cinco tipos de mecanismos de intercambio se han propuesto para los diferentes casos y se han aplicado debidamente a diversas circunstancias, no hay líneas divisorias claras entre ellos [29]. Los mecanismos están relacionados entre sí, y hay coincidencias de sus regiones de aplicación. De hecho, en los sistemas reales, es posible que haya varias interacciones de intercambio que conviven y se mezclan entre sí.

2.6 Cálculo de primeros principios de la interacción de intercambio

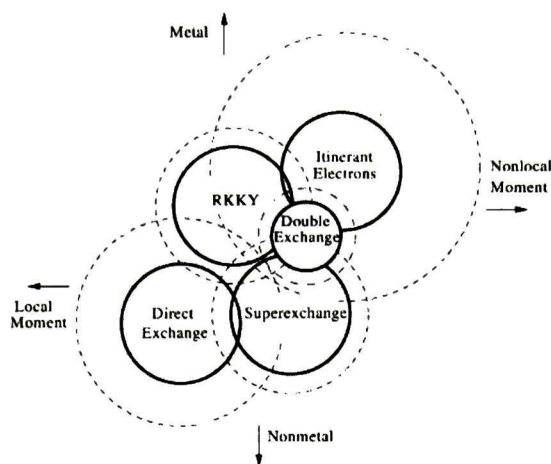


Figura 2.6: Relación entre las cinco interacciones de intercambio [47]

Se han calculado algunos valores empíricos de las interacciones de intercambio de diversos metales ferromagnéticos a partir de medidas de calor específico y espectros de ondas de espín, mientras que la estimación teórica ha sido uno de los problemas o retos más grandes dentro del magnetismo. Los primeros intentos de calcular integrales de intercambio basándose en la aproximación de un hamiltoniano modelo dieron lugar a resultados poco satisfactorios, incluso en algunos sistemas $3d$ [44]. Para realizar un estudio cuantitativo del magnetismo y las interacciones de intercambio en los sólidos es necesario un estudio detallado de la estructura electrónica y debe ser introducido en la teoría magnética.

Esto es posible con el reciente desarrollo de nuevos métodos numéricos para el cálculo de la estructura electrónica en sólidos [48]. Los primeros trabajos en este campo han sido realizados principalmente por dos grupos que hemos venido citando: el grupo ruso de Gubanov, Lichtenstein y otros, y Kübler y sus colaboradores.

2.6.3. Métodos de primeros principios del intercambio magnético

Como se mencionó en la sección anterior, los métodos de primeros principios son la única forma de obtener las interacciones de intercambio en sistemas reales. Existen básicamente dos enfoques diferentes, ambos se basan en la aproximación adiabática en la que no es considerada la precesión de la magnetización debido a la onda de espín en el cálculo del intercambio asociados a la energía electrónica. Esta aproximación es válida bajo la condición que el tiempo de la precesión de la magnetización debe ser grande comparada con los tiempos característicos del movimiento electrónico. Esto queda bien justificado para los sistemas $3d$ (con excepción de Ni) y elementos de tierras raras $4f$.

En principio, esta aproximación es exacta en el límite del periodo de la longitud de onda de los magnones.

2.6.3.1. Método del espacio real

La aproximación del espacio real fue presentado por Liechtenstein et al., En el año 1987 para el cálculo de las interacciones de intercambio interatómicas de primeros principios [28]. Se basa en la teoría de dispersión múltiple, y emplea el teorema de la fuerza magnética para calcular el cambio de energía asociado con una rotación limitada de los momentos magnéticos en los sitios i y j (ver la ecuación (2.57)). La variación de la energía esta relacionada con la interaccion de intercambio como

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int^{E_F} dE \text{Im} \text{Tr}_L (\Delta_i \hat{T}_\uparrow^{ij} \Delta_j \hat{T}_\downarrow^{ji}) \quad (2.58)$$

donde Δ_i es la diferencia de las matrices de dispersión inversa de cada sitio para los electrones con espín *up* y *down*, Tr_L denota la traza sobre el producto de las matrices de dispersión como función del orbital L y T es el operador de dispersión.

Esta fórmula da la expresión para el par de parámetros de interacción de intercambio del modelo clásico de Heisenberg en la ecuación (2.57).

2.6.3.2. Método del Magnon Congelado

En contraste con el enfoque del espacio real, el método deL Magnon Congelado es un método del espacio recíproco [49]. Se basa en el cálculo de energía total para la configuración magnética espiral. Con la ayuda del teorema de Bloch generalizado discutido en el capítulo anterior, es posible realizar los cálculos de manera muy eficiente sin tener que recurrir a grandes superceldas. El teorema de la fuerza (force theorem) proporciona ayuda adicional que permite el uso de la banda de energía de los estados no autoconsistentes para la estimación de las diferencias de energía total. La siguiente subsección se dedica a la discusión del método del Magnon Congelado para el caso del Hamiltoniano de Heisenberg aplicado a multi-subredes.

Ambos métodos, el del espacio real y del Magnon Congelado son formalmente equivalentes y complementarios entre sí. Las cantidades que se calculan directamente son las J_{ij} y $E(\mathbf{q})$ en el primer y en este último caso, respectivamente. También están relacionados entre sí por una transformación de Fourier. Una discusión detallada sobre la comparación de ambos métodos se puede encontrar en la referencia [50].

2.6.3.3. Método del Magnon Congelado para multiples subredes

Consideremos el siguiente hamiltoniano de Heisenberg clásico para una multi-subred

2.6 Cálculo de primeros principios de la interacción de intercambio

$$H_{eff} = - \sum_{\mu, \nu} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\mu\nu} \mathbf{S}_{\mathbf{R}}^{\mu} \mathbf{S}_{\mathbf{R}'}^{\nu} \quad (2.59)$$

$\mu\mathbf{R} \neq \nu\mathbf{R}'$

En la ecuación (2.59), los índices μ y ν numeran las diferentes sub-redes y \mathbf{R} y \mathbf{R}' son los vectores de la red que especifican las posiciones de los átomos dentro de las sub-redes, $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}^{\mu}$ es el vector unitario que apunta en la dirección \mathbf{R} del momento magnético en el sitio (μ, \mathbf{R}) .

Los pasos para calcular los parámetros de intercambio interatómicos de Heisenberg usando el método del Magnon Congelado se describen a continuación.

Primero se calculan los parámetros de intercambio entre los átomos de una subred μ .

El cálculo consiste en la evaluación de la energía de las configuraciones de frozen-magnon definida por los siguientes ángulos atómicos; polar y azimutal

$$\theta_{\mathbf{R}}^{\mu} = \theta, \quad \phi_{\mathbf{R}}^{\mu} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} + \phi^{\mu} \quad (2.60)$$

En los cálculos realizados en esta tesis la constante de fase ϕ se elige siempre igual a cero. Los momentos magnéticos de todas las demás subredes se mantienen paralelos al eje z . Dentro del modelo de Heisenberg la energía de las configuraciones toma la siguiente forma

$$E^{\mu\mu}(\theta, \mathbf{q}) = E_0^{\mu\mu}(\theta) + \sin^2 \theta J^{\mu\mu}(\mathbf{q}) \quad (2.61)$$

donde E_0 no depende de \mathbf{q} y la transformada de Fourier $J^{\mu\mu}(\mathbf{q})$ se define por

$$J^{\mu\mu}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} J_{0\mathbf{R}}^{\mu\mu}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \quad (2.62)$$

En caso de que $\nu = \mu$ la suma en la ecuación (2.62) no incluye $R = 0$. Calculando $E_{\mu\mu}(\theta, \mathbf{q})$ para una q-mesh regular en la zona de Brillouin del cristal y realizando posteriormente una transformada de Fourier se obtiene información de los parámetros de intercambio $J_{0\mathbf{R}}^{\mu\nu}$ para la subred μ . Para determinar las interacciones de intercambio entre los átomos de dos subredes diferentes μ y ν las configuraciones del Magnon Congelado (ec. 2.60) se realizan para ambas subredes. La energía de las configuraciones de Heisenberg se efectúa en la forma

$$E^{\mu\nu}(\theta, \mathbf{q}) = E_0^{\mu\nu}(\theta) + \sin^2[\theta J^{\mu\mu}(\mathbf{q}) + \theta J^{\nu\nu}(\mathbf{q})] + 2 \sin^2 \theta \mathbf{R} e J^{\mu\nu} \quad (2.63)$$

donde $E_0(\theta)$ es una parte \mathbf{q} -independiente. Desarrollando cálculos de $E^{\mu\nu}(\theta, \mathbf{q}) - E^{\mu\nu}(\theta, 0)$ y restando las contribuciones de una sola subred encontrada previamente, encontramos $[\mathbf{R} e J^{\mu\nu}(\mathbf{q}) - \mathbf{R} e J^{\mu\nu}(\mathbf{0})]$. La transformada de Fourier de esta expresión da para $\mathbf{R} = 0$ la siguiente combinación de parámetros de intercambio:

$$J^{\mu\nu}(q) \equiv J_{0\mathbf{R}}^{\mu\nu}(q) + J_{0-\mathbf{R}}^{\mu\nu}(q) \quad (2.64)$$

$J_{\mathbf{R}}^{\mu\nu}$ no contiene información sobre la interacción de los átomos dentro de la primera celda unidad que corresponde a $\mathbf{R} = 0$. Estos parámetros de intercambio se pueden encontrar de una manera diferente. Por simplicidad, suponemos que tenemos dos átomos magnéticos por celda unidad. En este caso se necesitan, por lo menos, dos configuraciones magnéticas diferentes para calcular las constantes de intercambio para estos dos átomos.

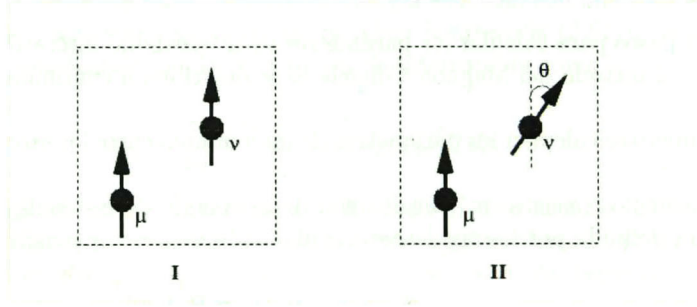


Figura 2.7: Configuración del momento magnético para el cálculo de constantes de intercambio en entre subredes [?]

Las energías de las dos configuraciones que se muestran en la Figura anterior se expresan de la siguiente forma:

$$E^I(0, 0) = E_0 - 2J_0^{\mu\nu} \quad (2.65)$$

$$E^{II}(\theta, 0) = E_0 - 2\cos\theta J_0^{\mu\nu} \quad (2.66)$$

donde $J_0^{\mu\nu} = \sum_{\mathbf{R}} J_{\mathbf{R}}^{\mu\nu}$. De las ecuaciones (2.65) y (2.66) resolvemos para $J_0^{\mu\nu}$

$$J_0^{\mu\nu} = \frac{E^I(0, 0) - E^{II}(\theta, 0)}{2(1 - \cos\theta)} \quad (2.67)$$

Combinando la ecuación (2.67) con la suma $\sum J_{\mathbf{R}}^{\mu\nu}$ para $\mathbf{R} \neq 0$, con lo que obtuvimos en los pasos previos, nosotros podemos saber los parametros de intercambio tambien cuando $\mathbf{R} = 0$.

Como también estamos interesados en la estimación de la temperatura de Curie usando la Teoría de campo medio, el procedimiento anterior simplifica enormemente los cálculos. Si n es el átomos magnéticos por celda unidad entonces el número requerido de diferentes configuraciones magnéticas para la estimación de los parámetros de intercambio son

2.7 Magnetismo a Temperaturas finitas

$$\frac{n(n-1)}{2} = \begin{cases} 2, & n = 2 \\ 4, & n = 3 \\ 7, & n = 4 \end{cases} \quad (2.68)$$

Como se observa en la ecuación (2.68) el número de configuraciones diferentes, escala como $\frac{n^2}{2}$ el número de átomos magnéticos por celda unidad. En esta tesis, usamos algunas de estas configuraciones, dado que las aleaciones Heusler tienen dos o tres átomos magnéticos por celda unidad. Las interacciones entre los átomos de una subred se obtuvieron por el procedimiento habitual.

2.7. Magnetismo a Temperaturas finitas

El estudio de la dependencia de las propiedades magnéticas con la temperatura de Curie en el ferromagnetismo itinerante es uno de los problemas fundamentales de la investigación teórica y experimental en estos días. Aunque la Teoría del Funcional de la Densidad ha sido muy exitosa en la descripción de las propiedades del estado fundamental de los sistemas magnéticos, a temperaturas finitas es difícilmente calculable esta propiedad, en particular la temperatura de Curie y/o Neel.

Estas dificultades están relacionadas principalmente con la imagen de Stoner del magnetismo en sistemas itinerantes. Ya que la teoría de Stoner asume que el momento magnético disminuye gradualmente con la temperatura, es decir, por medio de excitaciones del desdoblamiento de espín (espín-flip) a través de la brecha (gap) de Stoner (como veremos en la próxima sección) y desaparece por encima de TC (ver la Figura 2.8). Este proceso cuesta más energía que la que realmente se necesita para desordenar los momentos magnéticos y es por esto que los valores calculados de la TC de los metales de transición $3d$ (Fe, Co y Ni) son mucho mayores que los experimentales. Hay también otro punto débil de la teoría de Stoner. Por ejemplo, el comportamiento de la magnetización a bajas temperaturas y el comportamiento de la susceptibilidad paramagnética de Curie-Weiss no puede ser explicado. También el orden de corto alcance observado por encima de la temperatura de Curie obtenida en grupos experimentales usando la técnica de dispersión de neutrones.

Por otro lado, el modelo momentos locales de Heisenberg ofrece la mejor descripción del magnetismo en sistemas itinerantes a temperaturas finitas, a pesar de su fracaso a temperatura cero en la reproducción de valores semi-enteros de los momentos magnéticos en sistemas $3d$.

En contraste con el modelo de Stoner, en este modelo se asume que el momento magnético de cada átomo que persiste más allá de la temperatura de Curie y la magnetización desaparecen mediante la orientación aleatoria de los momentos magnéticos en la fase paramagnética. La energía de estas fluctuaciones transversales es menor que la

energía de las transiciones partícula-hueco de Stoner y juegan el papel mas importante en el comportamiento de la temperatura de un sistema con magnetización itinerante. Usando este modelo, no sólo se observa una reducción de la magnetización a bajas temperaturas, sino que también, el comportamiento de Curie-Weiss de la susceptibilidad paramagnética de la mayoría de los sistemas ferromagnéticos queda bien descrito. De hecho, el modelo de Heisenberg es el más adecuado para estudiar los sistemas que contienen metales de transición $3d$ incluyendo a los elementos de tierras raras.

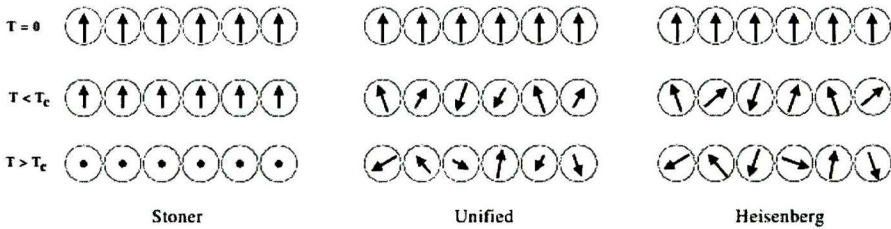


Figura 2.8: Comparación de Heisenberd, Stoner y el modelo unificado [42]

A pesar del éxito del modelo de Heisenberg en la descripción de las propiedades a temperatura finita en la mayoría de sistemas ferromagnéticos, hay algunos sistemas como $ZrZn_2$ con ferromagnetismo débil, que muestra un comportamiento magnético peculiar a temperaturas finitas. Este comportamiento no puede explicarse ni basandose en el modelo de Stoner ni el modelo de Heisenberg, para resolver este problema, se requiere de una formulación más realista, que combine ambos modelos (teoría unificada). Una discusión y aplicación de este enfoque queda fuera del alcance de esta tesis.

En esta tesis se va a adoptar el modelo de momentos locales de Heisenberg en el tratamiento de las propiedades magnéticas y la posterior interpretación de los resultados obtenidos de los sistemas estudiados a temperatura finita, es decir, aleaciones Heusler. Esto significa que no usaremos el modelo de Stoner en lo absoluto. El uso del modelo de Heisenberg queda bien justificado, ya que nuestros sistemas estan considerados como los mejores sistemas con formación de momentos locales, donde los electrones son itinerantes, como se ha observado en investigaciones teóricas y experimentales.

2.7.1. Estimación de la Temperatura de Curie

La discusión de la estimación de la temperatura de Curie se basa en dos diferentes aproximaciones dentro de la mecánica estadística para el Hamiltoniano de Heisenberg: La aproximación de campo medio (MFT) y la aproximación de fase aleatoria (RPA). La aproximación RPA ofrece una descripción cuantitativa del comportamiento de la magnetización en un intervalo de temperatura, mientras que AMF evalúa las características cualitativas de este intervalo.

2.7 Magnetismo a Temperaturas finitas

2.7.1.1. Teoría de Campo Medio

Las propiedades de sistemas magnéticos dentro de un rango de temperaturas finito y la temperatura de transición de fase TC , se estudiaron por primera vez dentro de la teoría de campo medio. En 1907, Weiss propuso un mecanismo fenomenológico que explica el ordenamiento ferromagnético en metales de transición 3d [38]. Este enfoque está basado en la suposición de que cada espín interactúa con el mismo campo magnético efectivo creado por todos los otros espines. La interpretación fenomenológica de este mecanismo en términos de modelos microscópicos cuánticos aparece más adelante con el trabajo de Heisenberg. Debido a su sencillez, la aproximación de campo medio se utiliza ampliamente. Por lo general, produce resultados cualitativamente correctos, y proporciona información sobre la naturaleza de las transiciones de fase magnética.

Para ilustrar la aproximación de campo medio, consideremos el siguiente Hamiltoniano de Heisenberg de una celda unidad con un átomo magnético.

$$H = -\frac{1}{S^2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j - g\mu_B B \sum_i \hat{S}_i^z \quad (2.69)$$

donde se introducen $\hat{S}_i = (\hat{S}_i^x, \hat{S}_i^y, \hat{S}_i^z)$ y el factor de normalización S^2 para garantizar que los parámetros de intercambio J_{ij} sean independiente del espín.

La función de partición de un sistema dentro en un campo magnético \mathbf{B} es

$$Z = Tr[e^{-H/k_B T}] \quad (2.70)$$

donde Tr significa que se tomará la suma de todos los números cuánticos de espín. Sin constantes de interacción J_{ij} tendríamos espines independientes, cada uno, polarizado por el campo magnético \mathbf{B} como

$$\frac{\langle \hat{S}_i^z \rangle}{S} = \frac{Tr \left[\hat{S}_i^z e^{-g\mu_B B \sum \hat{S}_i^z / k_B T} \right]}{STr \left[e^{-g\mu_B B \sum \hat{S}_i^z / k_B T} \right]} \quad (2.71)$$

Pero con las constantes de intercambio, el problema se vuelve más complicado y no es posible resolver esta ecuación exactamente. En su lugar tenemos que recurrir a aproximaciones y la aproximación más simple es la aproximación de campo medio. La idea central detrás de esta teoría es aproximar el problema de la interacción por una función de partición de interacción más simple en donde cada espín siente un campo promedio de muchos espines, por lo tanto, es posible reemplazar la interacción espín-espín por una interacción de cada espín con una magnetización promedio de espines a su alrededor.

Con $\hat{S}_i = (\hat{S}_i - \langle \hat{S}_i \rangle) + \langle \hat{S}_i \rangle$ y el producto $\hat{S}_i \hat{S}_j$ en el hamiltoniano se convierte en

$$\hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j = [(\hat{\mathbf{S}}_i - \langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle) + \langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle][(\hat{\mathbf{S}}_j - \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle) + \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle] \quad (2.72)$$

expandiendo a primer orden con la derivación $\delta \hat{\mathbf{S}}_i = \hat{\mathbf{S}}_i - \langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle$,

$$\langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle + \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle [\hat{\mathbf{S}}_i - \langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle] + \langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle [\hat{\mathbf{S}}_j - \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle] + \mathbf{O}(\delta \hat{\mathbf{S}}^2) \quad (2.73)$$

Con esta simplicación nuestro Hamiltoniano de campo medio se convierte en

$$H_{MF} = -\frac{2}{S^2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle + \frac{1}{S^2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle - g\mu_B B \sum \hat{S}_i \quad (2.74)$$

$$H_{MF} = \frac{2J_0 m + g\mu_B B S}{S} \sum_i \hat{S}_i^z + J_0 N m^2 \quad (2.75)$$

donde $J_0 = \sum_j J_{0j}$, $m = \hat{S}_i^z / S$ y N es el número total de sitios.

En la ecuación. (2.65) se supone que $\langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle = \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle$ en la red. Los términos ignorados en la ecuación. (2.64) corresponde a la correlación de espín.

Usando la ecuación (2.71) se puede encontrar la dependencia de la magnetización con la temperatura:

$$m(T) = \frac{\langle \hat{S}_i^z \rangle}{S} = \frac{\text{Tr} [\hat{S}_i^z e^{-H_{MF}/k_B T}]}{\text{STr} [e^{-H_{MF}/k_B T}]} = \frac{\text{Tr} [\hat{S}_i^z e^{(-2J_0 m + g\mu_B B S) \hat{S}_i^z / S k_B T}]}{\text{STr} [e^{-2J_0 m + g\mu_B B S) \hat{S}_i^z / S k_B T}]} \quad (2.76)$$

En la ecuación (2.76) la traza es la suma de todos los números cuánticos de espín $\sum_{l=-S}^S$ de tal manera que

$$m(T) = \frac{\sum_{l=-S}^S l e^{(-2J_0 m + g\mu_B B S) l / S k_B T}}{S \sum_{l=-S}^S e^{(-2J_0 m + g\mu_B B S) l / S k_B T}} \quad (2.77)$$

$$m(T) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{[(2S+1)(2J_0 m + g\mu_B B S)]}{2S k_B T} + \frac{1}{2S} \coth \frac{[2J_0 m + g\mu_B B S]}{2S k_B T} \quad (2.78)$$

$$m(T) = B_S [(2J_0 m + g\mu_B B S) / k_B T] \quad (2.79)$$

Aquí $B_S(x)$ es la llamada función de Brillouin. Para $S = 1/2$ se reduce a una forma simple $B_{1/2}(x) = \tanh(x)$. La ecuación (2.79) nos permite calcular la dependencia entre la magnetización y la temperatura. Se trata de una ecuación auto-consistente, porque la variable desconocida $m(T)$ aparece en ambos lados de la igualdad.

2.7 Magnetismo a Temperaturas finitas

Cerca de la temperatura de Curie, donde $m(T)$ es muy pequeña, la función de Brillouin se puede ampliar,

$$B_S(x) = \frac{S(S+1)}{3S}x + \mathbf{O}(x^3) \quad (2.80)$$

de la ecuación (2.80) se puede obtener la temperatura de Curie como

$$TC = \frac{2(S+1)J_0}{3S} \quad (2.81)$$

Hasta ahora sólo hemos considerado la mecánica cuántica del espín, las fórmulas obtenidas pueden ser generalizados para el límite clásico. En este caso $S \rightarrow \infty$ la función de Brillouin se reduce a la función de Langevin

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.82)$$

y la expresión para temperatura de Curie queda de la siguiente manera

$$TC = \frac{2J_0}{3} \quad (2.83)$$

Como se ve en las ecuaciones (2.81) y (2.83) en la aproximación de campo medio (AMF) la TC es proporcional al parámetro de intercambio J_0 y no depende de las dimensiones del sistema o estructura cristalina. Esta es una de las principales desventajas del enfoque de campo medio. Sin embargo, en tres dimensiones AMF considera correctamente todas las características cualitativas de las transiciones de fase magnéticas y da resultados numéricos precisos de la temperatura de Curie en sistemas con interacciones de largo alcance o el intercambio entre una gran cantidad de vecinos interactuando como en una red tipo FCC, por decir un ejemplo.

El formalismo de la aproximación de campo medio puede ser generalizado a multi-subredes. En este caso, uno tiene que resolver un sistema de ecuaciones acopladas de la misma manera que cuando consideramos un átomo por celda unidad. Aquí sólo hemos tenido en cuenta el cálculo de la temperatura de Curie en el límite clásico. La TC puede ser estimada resolviendo el sistema de ecuaciones acopladas [51].

$$\langle S_\nu^z \rangle = \frac{2}{3k_B T} \sum_\nu J_0^{\mu\nu} \langle S_\nu^z \rangle \quad (2.84)$$

donde $\langle S_\nu^z \rangle$ es el promedio de la componente z de \mathbf{S}_ν . Podemos representar la ecuación (2.84) en la forma de una matriz de eigenvalores

$$(\Theta - T\mathbf{I})\mathbf{S} = 0 \quad (2.85)$$

donde $\Theta_{\mu\nu} = \frac{2}{3k_B T} \sum_\nu J_0^{\mu\nu}$, \mathbf{I} es la matriz unitaria y \mathbf{S} es el vector de S_ν^z . El eigenvalor mas grande de la matriz Θ da la temperatura de Curie [35]

2.7.2. Código VASP

El código VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) permite hacer cálculos ab initio, por lo que se entiende que tiene implementado toda la base teórica de la DFT. Desde sus inicios el VASP ha sufrido muchos cambios y cada vez son más los usuarios de este código alrededor del mundo. El programa ha sido desarrollado principalmente por G. Kresse, J. Hafner y J. Furthmüller [52, 53, 54, 55]. El VASP utiliza un conjunto base de ondas planas y la interacción ion-electrón la hace por medio de pseudopotenciales ultrasuaves y por el método PAW, los cuales han sido probados en cualquier cantidad de sistemas diversos. En la actualidad se pueden utilizar los funcionales de correlación e intercambio LDA, PW91, PBE, PBEsol, etc.

2.7.3. Código SPRKKR

El código SPR-KKR (Spin Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker) es un código desarrollado entre (1986 – 1987) durante una estancia posdoctoral de H. Ebert y B. L. Gyorffy. Este código permite realizar calculos de estructura electrónica de sistemas tridimensionales periódicos arbitrarios, incluyendo los tratamientos, no relativista, relativista escalar y totalmente relativista, incluyendo tambien polarización de espín en los sistemas y esta basado en el formalismo de la teoría de perturbaciones y las funciones de Green.

Hasta el momento en que el paquete SPRKKR se limita, geoméricamente, a la aproximación de átomos específicos (ASA) para la densidad de carga y el potencial. Esta restricción se eliminará en un futuro cercano.

Una introducción a la teoría de la estructura de bandas, incluido el método KKR, se puede encontrar, por ejemplo, en el artículo de S. Faulkner [56]. Una descripción mas detallada se puede encontrar en los escritos de P. Weinberger [57], A. Gonis y W. Butler [58, 59], donde también se describen el caso relativistas de sistemas con polarización de espín. Información adicional y aplicaciones se pueden encontrar en los siguientes dos articulos [60, 61].

Capítulo 3

Aleaciones Heusler: Antecedentes Teóricos y Experimentales

3.1. Introducción

Las aleaciones Heusler fueron llamadas en honor al Ingeniero y Químico Alemán Friedrich Heusler quien en 1903 escribió sobre las propiedades ferromagnéticas que podían presentar aleaciones de constituyentes no ferromagnéticos, él encontró que si se agregan átomos de elementos *sp* (Al, In, Sn, Sb o Bi) a una aleación de Cu-Mn (no ferromagnética) estos átomos convierten a la aleación en ferromagnética [62]. Desde entonces, se han estudiado las bases para entender la estructura cristalina y su composición. En 1929, Potter [63] realizó medidas de Rayos X sobre aleaciones de Cu-Mn-Al encontrando que el ordenamiento periódico de los átomos en estas estructuras corresponde a redes tipo FCC. Bradley y Rodgers [64] encontraron la relación entre la composición, el ordenamiento químico y las propiedades magnéticas.

Actualmente sabemos que las aleaciones Heusler están formadas de la combinación ordenada de dos compuestos binarios **B2**, **XY** y **YZ**, donde ambos compuestos deben presentar estructura cristalina tipo CsCl, por ejemplo, de la combinación de CoMn y CoAl se obtiene Co_2MnAl . Así, asociamos a la habilidad de los compuestos binarios B2, la posibilidad de formar nuevos compuestos tipo Heusler. También se descubrió que es posible desocupar una de las cuatro subredes para formar una estructura tipo $C1b$, a estos compuestos ha llamado medias aleaciones Heusler o semi Heusler (Half Heusler Alloys), mientras que los compuestos con estructura $L2_1$ se les denomina aleaciones Heusler completas (full Heusler Alloys).

3.2. Propiedades estructurales

Como hemos mencionado antes, se denominan aleaciones Heusler a una clase de compuestos intermetálicos ternarios que se clasifican en dos grupos: como medias aleaciones Heusler, con la forma XYZ y estructura $C1_b$, y aleaciones Heusler completas, con la forma X_2YZ y estructura $L2_1$ (ver Figura 3.1) donde X es un metal de transición, Y es un metal de transición magnéticamente activo y Z es un metal no magnético de los grupos principales III-V [65].

La celda unidad de estas aleaciones es como un arreglo de cuatro subredes interpenetradas (ver Figura 3.2) en donde las especies o elementos ocupan las siguientes posiciones: $(0, 0, 0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ para X , $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ para Y y $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ para el átomo Z . Cuando el sitio $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ está vacante en entonces tendremos una estructura semi Heusler, es decir ambas estructuras esta relacionadas por la sustitución de átomos, $C1_b$ se puede obtener mediante la sustitución ordenada de la mitad de los sitios X en $L2_1$

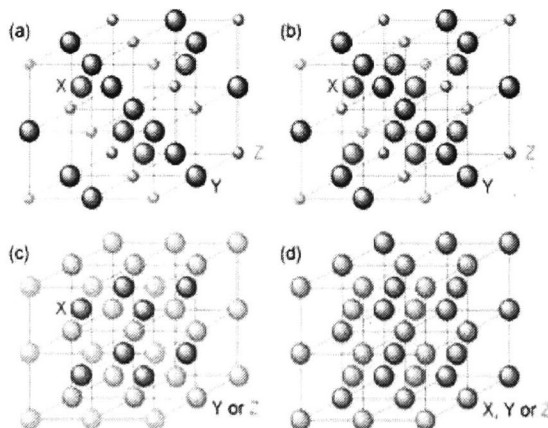


Figura 3.1: Estructura cristalina de las medias $C1_b$ (a) y completas aleaciones Heusler $L2_1$. También se muestran dos estructuras atómicamente desordenadas, (c) B2 y (d) A2 [66]

En la figura 3.2 se puede observar, dentro de la tabla periódica, las especies que suelen ocupar los sitios de X , Y y Z .

Dada cierta composición química, podemos encontrar átomos desordenados en diferentes subredes. Johnston y Hall [66] propusieron un parámetro (α) para describir este efecto; para las aleaciones ordenadas $L2_1$, α se define como la fracción de átomos de Y o Z que no están en sus sitios correctos. Este desorden, la ocupación parcial de átomos de Y o Z en otras subredes conduce a un tipo de desorden que es llamado $L2_1$ -B2. El ordenamiento B2 se puede obtener al permitir que la mitad de los átomos de Y y Z intercambien sus posiciones. En la práctica, la relación entre $L2_1$ /B2 depende de un tratamiento térmico. Debido a que en el

3.2 Propiedades estructurales

ordenamiento B2 los átomos se encuentran más cerca unos de otros, se favorece una configuración antiferromagnética.

H																	He									
Li	Be	Y										X	B	C	N	O	F	Ne								
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar								
K	Ca	Sc												Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
Rb	Sr		Mo	Tc												In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba		W	Re	Os											Hg	Tl	Pd	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra																									
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu																		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr										

Figura 3.2: Mejor combinación de elementos para la formación de aleaciones Heusler

3.2.1. Transición de fase martensita

A bajas temperaturas en algunas aleaciones Heusler, como Ni_2MnGa , Co_2NbSn , es posible inducir una transición de la fase austenita de alta simetría (cúbica) a la fase martensita de mas baja simetría (tetragonal, en la mayoría de los casos). A diferencia de la transición orden-desorden mencionada antes, la transición de fase martensita es estructural de primer orden, es decir, ocurre por el movimiento cooperativo (no de difusión) de los átomos en el cristal [67]. Una de las primeras suposiciones es que esta transición es impulsada por un mecanismo Jahn Teller [68] y por mucho tiempo no existió ninguna evidencia experimental para confirmar esta conjetura. Fueron experimentos relativamente recientes [69, 70], que usando la técnica de dispersión de neutrones polarizados, confirmaron este modelo en la aleación de Ni_2MnGa , donde se encontró una transferencia del momento magnético del Mn al Ni en la transición de fase martensita.

3.2.1.1. Efecto de Memoria de Forma Magnética (MSM)

Cuando las aleaciones Heusler son magnéticas en la fase martensita, exhiben también, efecto de memoria de forma magnética (MSM). Este fenómeno consiste en la capacidad que tienen los materiales de recobrar una forma previamente definida cuando se les somete a un tratamiento térmico apropiado o bajo la aplicación de un campo magnético externo.

Esto fenómeno ocurre especialmente cuando la componente **Y** es Mn, pero se ha observado también en sistemas donde se ha sustituido a los átomos de Mn por otros metales de transición como Ni y Co.

3.2.1.2. Superelasticidad

Cuando las aleaciones Heusler, en fase martensita, son sometidas bajo un campo magnético externo es posible inducir grandes deformaciones. Se han hecho extensas investigaciones teóricas y experimentales de la transición de fase martensita en la aleación ferromagnética Ni_2MnGa encontrando que la temperatura de transición de la fase austenita a la fase martensita sucede en 202 K y ocurre también una modulación de los planos atómicos [110] con una periodicidad de cinco capas atómicas [71]. La transición también se encuentra acompañada de un fuerte comportamiento en el modo suave de la rama de fonones acústicos transversales con \mathbf{q} a lo largo de la dirección [110] y la dirección de la polarización [1-10] en la fase de alta temperatura. Bajo transición el sistema se convierte en magnético anisotrópico.

En la fase martensita aplicando un campo magnético de alrededor de 1T se encuentra que se pueden inducir tensiones de hasta 10 % en la aleación de Ni_2MnGa [72, 73]. El campo magnético inducido genera una reorientación de las variantes martensitas tetragonales [74].

Esta transformación ha generado grandes expectativas desde el punto de vista del conocimiento fundamental como también en el desarrollo tecnológico ya que asociado a ella se encuentran potenciales y reales posibilidades de aplicación.

3.3. Propiedades magnéticas

Las aleaciones Heusler poseen propiedades magnéticas muy interesantes. Uno puede estudiar en la misma familia de las aleaciones una serie de diversos fenómenos magnéticos como: el magnetismo itinerante y/o localizado, antiferromagnetismo, helimagnetismo, paramagnetismo de Pauli o un comportamiento gran fermiónico [71, 75, 76, 77].

3.3.1. Aleaciones Heusler Ferromagnéticas

La mayoría de las aleaciones Heusler son ferromagnéticamente ordenadas y se saturan bajo la aplicación de campos magnéticos débiles. A pesar de ser sistemas metálicos, estos compuestos presentan magnetismo localizado y son sistemas ideales para estudiar ambos efectos, orden-desorden atómico y cambios en las propiedades magnéticas debido a la concentración de electrones.

Diversos grupos de investigación dedican sus esfuerzos en conocer y entender el rol que juegan los átomos de los orbitales $3d$ en \mathbf{X} y sp en los átomos \mathbf{Z} en las propiedades magnéticas de las aleaciones Heusler, otros se han incluido otra especie atómica, construyendo aleaciones cuaternarias [71]. En conclusión, han encontrado que el papel de los orbitales sp es importante, sobre todo, en el establecimiento de las propiedades magnéticas influyendo tanto en la formación del momento magnético y además en el ordenamiento magnético de las aleaciones.

3.3.2. Antiferromagnetismo y ferrimagnetismo

Aunque la mayoría de las aleaciones Heusler son ferromagnéticas, algunas otras son antiferromagnéticas, en particular los compuestos que contienen Mn en el sitio \mathbf{Y} donde esta

3.3 Propiedades magnéticas

especie, es la responsable del momento magnético del sistema. Experimentalmente se ha encontrado un comportamiento antiferromagnético en ambos sistemas, semi aleaciones Heusler (estructura $C1b$) y en las aleaciones Heusler completas (estructuras $L2_1$ y $B2$). Estructuralmente, el antiferromagnetismo se ve favorecido en las aleaciones Heusler completas tipo $B2$ que contienen Mn, ya que la distancia de interacción Mn-Mn es menor. De hecho, recientemente se ha reportado un misterioso comportamiento antiferromagnético en varias estructuras cristalinas desordenadas tipo $B2$ con átomos de Ni y Pd en \mathbf{X} y Al e In en \mathbf{Y} [71].

La situación es diferente en las aleaciones semi Heusler ($C1b$), debido a que la distancia de interacción (antiferromagnética) entre los átomos de Mn es mayor y además es mediada por los átomos intermedios (\mathbf{X} o \mathbf{Z}).

El ordenamiento ferrimagnético es el mas raro en comparación con los otros dos mencionados anteriormente. Este comportamiento se ha observado unicamente en CoMnSb , Mn_2VAl y Mn_2VGa . Donde observamos que esta última aleación (Mn_2VGa) ha recibido mas atención por los grupos de investigación experimentales, que las otras dos. Algunos resultados usando la técnica de difracción de neutrones muestran que el momento magnético del Mn es de 1.5 ± 0.3 y $-0.9\mu_B$ para el V [78].

3.3.3. Magnetismo localizado vs magnetismo itinerante

Aquellos sistemas metálicos en los que se forman momentos locales se clasifican en sistemas ordenados y desordenados. Algunas aleaciones metálicas desordenadas que reciben la mayor atención en esta área de investigación son las aleaciones con impurezas de Fe en Cu o Ag. Las aleaciones Heusler entran en la categoría de sistemas ordenados. En estos sistemas los átomos con los momentos magnéticos dominantes estan separados por otros átomos no magnéticos generalmente y por lo tanto quedan bien definidos la formación de momentos locales. Dedicamos la siguiente sección al estudio de la formación de los momentos locales en las aleaciones Heusler.

Una evidencia cualitativa del magnetismo localizado en estos sistemas puede obtenerse mediante la comparación del momento del estado fundamental p_0 con el momento magnético que se extrae de la pendiente de la curva de susceptibilidad de Curie-Weiss, es decir,

$$p_{eff} = [p(p + 2)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Se espera que en sistemas con momento magnético localizado $p/p_0 \sim 0$ mientras que para aquellos con magnetismo itinerante la proporción sea > 1 . Esto permite analizar, también, los diferentes mecanismos de orden magnético. De hecho, algunos estudios han revelado que en aleaciones Heusler la razón p/p_0 es cercana a uno [71], con esto podemos saber la naturaleza del magnetismo en estos sistemas por lo menos, aproximadamente.

Los resultados cuantitativos más directos sobre el comportamiento sistemas con magnetismo localizado se pueden obtener mediante la técnica de dispersión de neutrones. Sin embargo, la situación es diferente para algunos sistemas como Co_2MnZ y Mn_2VAl [71, 75] donde el mag-

netismo esta asociado a los átomos en las posiciones de **X** y/o **Y**. En estas dos aleaciones, la Teoría de Stoner podría jugar un papel importante.

3.3.4. Formación de momentos locales

El mecanismo microscopico de la localización del momento magnético de los metales de transición y sus aleaciones es uno de los problemas más interesantes en el magnetismo moderno. El origen del comportamiento ferromagnético en las aleaciones Heusler, como sabemos, es bastante complicado. Tenemos un panorama gracias al arduo trabajo de algunos grupos de investigación como el de J. Küber que citamos ampliamente a lo largo de esta tesis, por sus resultados en sistemas donde la magnetización esta muy confinada a los átomos de Mn. El carácter local de los momentos magnéticos surge de la división colectiva del momento magnético de los átomos de Mn en los estados *d*, generando que todos tengan solo una dirección de espín. En el estado ferromagnético los electrones con espín *up* en la capa *d* de los átomos de Mn hibridizan con los átomos en la posición **X** formando una banda común *d*, pero los electrones con espín *down* *d* quedan casi completamente excluidos de los sitios Mn. Por lo tanto nos quedamos con momentos magnéticos localizados perfectos, compuestos de electrones totalmente itinerantes. En la Figura (4.2) se presenta un esquema de lo que se acaba de describir. La misma discusión también se aplica a las aleaciones semi Heusler como veremos en la próxima sección.

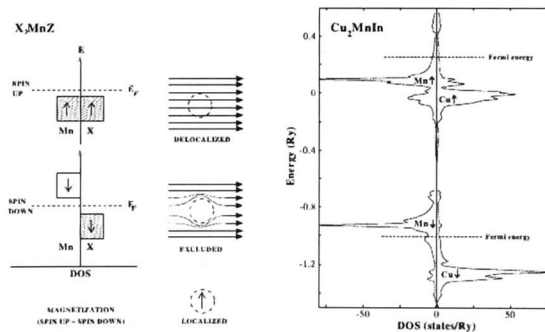


Figura 3.3: A la izquierda, momentos magnéticos localizados formados por electrones deslocalizados para la aleación Heusler X_2MnZ [75]. A la derecha, la proyección de espín (DOS) de los electrones *d* en Cu_2MnIn []

3.3.5. Ferromagnetismo semi-metálico

El concepto de ferromagnetismo semimetálico fue usado por primera vez por Groot et. al. en su publicación sobre las aleaciones semi Heusler $NiMnSb$ y $PtMnSb$ [79]. La característica principal de este comportamiento es que una de las sub-bandas con "espín - *up*" (generalmente) es metálica sin embargo, el lado opuesto "espín - *down*" en el nivel de fermi cae en un hueco en algunas sub-bandas como se muestra en la Figura (4.3).

3.4 Sistemas de estudio

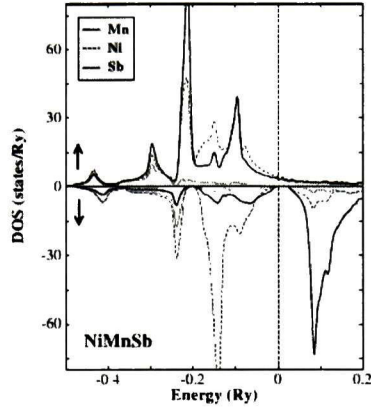


Figura 3.4: DOS para la aleación de NiMnSb, en color gris la contribución de los átomos de Sb

Se ha propuesto que las aleaciones Heusler completas del tipo CoMnZ donde ($\mathbf{Z} = \text{Si, Ge}$) son semi-metálicas [80, 81]. Se ha encontrado que este comportamiento lo presentan también algunos otros compuestos diferentes de las aleaciones Heusler, compuestos binarios como algunos óxidos magnéticos (CrO_2 y Fe_3O_4), otros que presentan además efecto de magnetorresistencia colosal como $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [82], compuestos semiconductores magnéticos diluidos como $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ y algunos tipo Zinc Blenda como MnAs y CrAs [83, 84].

3.4. Sistemas de estudio

Hemos visto en las secciones anteriores que las aleaciones Heusler muestran un comportamiento magnético muy diverso e interesante. Este comportamiento depende de las especies químicas y el número de átomos magnéticos presentes en la celda unidad. El tipo de átomos que constituyen a las aleaciones Heusler conducen en la mayoría de los casos a diversos mecanismos de intercambio que conviven y se mezclan entre sí como magnetismo itinerante y localizado, antiferromagnetismo, helimagnetismo, etc, por ejemplo, las propiedades magnéticas de las aleaciones Heusler cuaternarias NiCoMnSb con tres diferentes átomos magnéticos dentro de la celda unidad se rige por lo menos de seis diferentes interacciones de intercambio dado que cada uno de ellos contribuirá a la formación del estado magnético de forma cooperativa.

En este punto, nuestro objetivo es presentar los sistemas motivo de estudio en esta tesis; son cuatro aleaciones ternarias tipo Heusler completas con composición química $\mathbf{X}_2\mathbf{YZ}$ y estructura cristalina $L2_1$, ordenadas, en la fase cúbica o de alta simetría (Austenita): Fe_2CoGa , Co_2NiGa , Co_2NiAl , $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ y en el capítulo siguiente presentaremos y discutiremos las propiedades que en ellas encontramos.

3.4.1. Fe_2CoGa

Esta es una aleación tipo Heusler completa $L2_1$ que pertenece al grupo espacial 225 y de simetría $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Las coordenadas que ocupan las especies atómicas corresponden a: $\text{X} = \text{Fe}$, un metal de transición en $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $\text{Y} = \text{Co}$, un metal de transición magnéticamente activo en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y $\text{Z} = \text{Ga}$ en $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ siendo este un metal del grupo III como podemos también observar de las Figuras (3.1, 3.2 y 3.5).

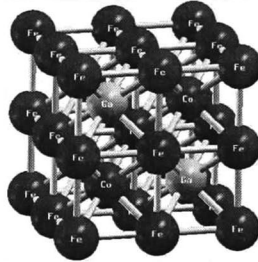


Figura 3.5: Celda unidad de la aleación Fe_2CoGa realizada con la herramienta de visualización XCrysden

3.4.2. Co_2NiGa

La aleación Co_2NiGa es una aleación Heusler completa $L2_1$ que pertenece al grupo espacial 225 y grupo de simetría $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ como Fe_2CoGa . Las coordenadas que ocupan las especies atómicas corresponden a: $\text{X} = \text{Co}$, un metal de transición en $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $\text{Y} = \text{Ni}$, un metal de transición magnéticamente activo en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y $\text{Z} = \text{Ga}$ en $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ siendo este un metal del grupo III como podemos también observar de las Figuras (3.1, 3.2 y 3.6).

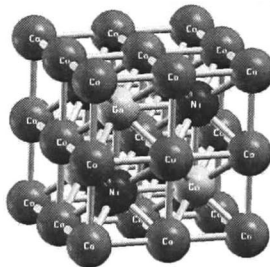


Figura 3.6: Celda unidad de la aleación Co_2NiGa realizada con la herramienta de visualización XCrysden

3.4 Sistemas de estudio

3.4.3. Co_2NiAl

Esta es una aleación tipo Heusler completa $L2_1$ que pertenece al grupo espacial 225 y grupo de simetría $Fm\bar{3}m$. Las coordenadas que ocupan las especies atómicas corresponden a: $\mathbf{X} = \text{Co}$, un metal de transición en $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $\mathbf{Y} = \text{Ni}$, un metal de transición magnéticamente activo en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y $\mathbf{Z} = \text{Al}$ en $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ siendo este un metal del grupo III como podemos también observar de las Figuras (3.1, 3.2 y 3.7)

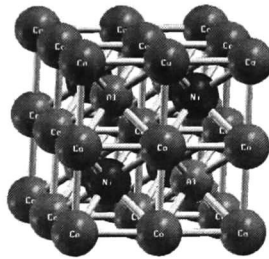


Figura 3.7: Celda unidad de la aleación Co_2NiAl realizada con la herramienta de visualización XCrystal

3.4.4. $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$

Esta es una aleación tipo Heusler completa $L2_1$ que pertenece al grupo espacial 225 y grupo de simetría $Fm\bar{3}m$ como las tres anteriores. Las coordenadas que ocupan las especies atómicas corresponden a: $\mathbf{X} = \text{Co}$, un metal de transición en $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $\mathbf{Y} = \text{Ni}$, un metal de transición magnéticamente activo en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y $\mathbf{Z} = \text{Al, Ga}$ con composición 50/50 en $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ siendo estos dos, metales del grupo III como podemos también observar de las Figuras (3.1, 3.2 y 3.8).

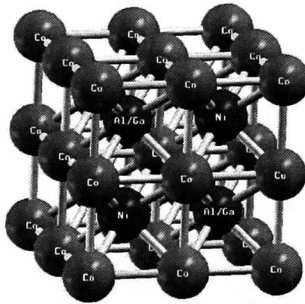


Figura 3.8: Celda unidad de la aleación $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ realizada con la herramienta de visualización XCrysden

Capítulo 4

Objetivos

4.1. Objetivo General

Estudio de aleaciones tipo Heusler a través de la teoría funcional de la densidad para ofrecer una descripción a escala atómica de la interacción magnética entre los átomos y como se ve modificada en sistemas bajo presión.

4.2. Objetivo Especificos

Aprender y aplicar la Teoría Funcional de la Densidad para resolver sistemas formados por elementos con polarización de espín.

Comprender y manejar los codigos VASP y SPRKKR para realizar cálculos de optimización estructural y cálculos de propiedades electrónicas y magnéticas de estructuras cristalinas tipo Heusler.

Entender los fenómenos magnéticos relacionados con las aleaciones Heusler para obtener las constantes de intercambio magnético y anisotropía cristalina en algunas estructuras.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

En este capítulo presentamos los parámetros usados en cada uno de los cálculos realizados, los resultados obtenidos y la discusión de ellos, en las cuatro aleaciones Heusler elegidas para su caracterización que fueron presentadas en el capítulo anterior.

El capítulo es dividido en tres secciones; la primera sección contiene los resultados de optimización estructural, modulo volumétrico, factor de compresibilidad y magnetización de la celda unidad realizados en el código VASP, en esta misma sección reportamos la densidad de estados electrónica (DOS) y las constantes de intercambio magnético obtenidas con el código SPRKKR, a presión ambiente. En la segunda sección, utilizamos los resultados obtenidos en la primera sección para realizar un estudio del comportamiento electrónico y magnético de nuestras estructuras, bajo la aplicación de presión, desde 0 GPa hasta 20 GPa. En la tercera sección calculamos la polarización de espín y temperatura de Curie de las aleaciones, ésta, haciendo uso de la Teoría de Campo Medio y los resultados de intercambio magnético obtenidos previamente. El objetivo de calcular la temperatura de Curie obedece también a la necesidad de verificar los resultados de la caracterización magnética con los resultados experimentales.

5.1. Propiedades estructurales

La optimización estructural fue realizada en el código de ondas planas VASP, utilizando una energía de corte E_{cut} de 470 eV en Co_2NiGa , Co_2NiAl y $Co_2NiAl_{0.5}Ga_{0.5}$ y de 405 eV en Fe_2CoGa . Para decidir estas energías de corte se hizo un barrido de E_{cut} contra presión para el volumen de equilibrio desde 320 eV hasta 520 eV en las primeras tres y de 380 eV a 520 eV en la última. Los autores del código VASP recomiendan que se utilice una E_{cut} que sea 1.3 veces el valor que tiene por defecto el pseudopotencial PAW. En este caso, los valores de E_{cut} por defecto para cada especie son: Cobalto 267.97 eV, Niquel 269.53 eV, Ga 282.69 eV y Fe; 267.88 eV, así que el valor recomendado por el código lo sabemos al multiplicar por 1.3 el valor mas alto, en este caso el de Galio, el valor es 367.50 eV, haciendo el estudio de presión para la convergencia de esta energía de corte, encontramos conveniente usar 470 eV y 405 eV donde la presión en cada sistema es menor a 0.1 GPa.

El funcional de correlación e intercambio se describe mediante la aproximación Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [81]. Utilizamos una malla de puntos \mathbf{k} de (13x13x13) en la zona irreducible de Brillouin para las estructuras. Para la red de puntos \mathbf{k} se hicieron cálculos en los que fueron consideradas diferentes mallas, para elegir la malla que nos da la mejor descripción sin exagerar en el uso de los recursos computacionales. Se consideró que el equilibrio se alcanzaba una vez que el máximo de las fuerzas residuales era menor que 0.5 meV/Å por átomo en cada una de las direcciones cartesianas.

5.1.1. Parámetro de Red

El grupo espacial al que pertenecen las aleaciones Heusler completas es 225, con grupo de simetría $Fm\bar{3}m$ y posiciones de Wyckoff $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. Hemos usado la ecuación de estado (EOS) de Murnaghan [82] para encontrar el volumen de equilibrio V_0 de la celda unidad de nuestras aleaciones, mismo que puede compararse directamente con el experimento.

En las Figuras (5.1 y 5.2) se pueden observar, las curvas de E_0 vs volumen realizadas para encontrar el volumen de equilibrio. En la Tabla 5.1, escribimos el parámetro de red encontrado en [Å] y lo comparamos con el resultado obtenido en otros grupos de investigación.

Tabla 5.1: Parámetro de red obtenido en este trabajo y el reportado en la literatura

Estructura	Parámetro de red (Å)	Ref.
Fe ₂ CoGa	5.765	5.736 ^[83]
Co ₂ NiGa	5.693	5.692 ^[84]
Co ₂ NiAl	5.628	–
Co ₂ NiAl _{0.5} Ga _{0.5}	5.670	–

Como es posible observar en la Tabla 5.1, el parámetro de red de las estructuras que contienen Co en la posición \mathbf{X} y Ni en la posición \mathbf{Y} tienen un parámetro de red similar. Este parámetro es menor, si lo comparamos con la estructura que contiene Fe en la posición \mathbf{X} y Co en \mathbf{Y} , esto está de acuerdo con lo esperado si pensamos en el tamaño de los átomos constituyentes.

5.1.2. Módulo Volumétrico

El módulo volumétrico fue obtenido haciendo un ajuste mediante a la ecuación de estado de Murnaghan. El resultado obtenido para cada una de las estructuras se puede observar en las Figuras 5.1 y 5.2.

5.1 Propiedades estructurales

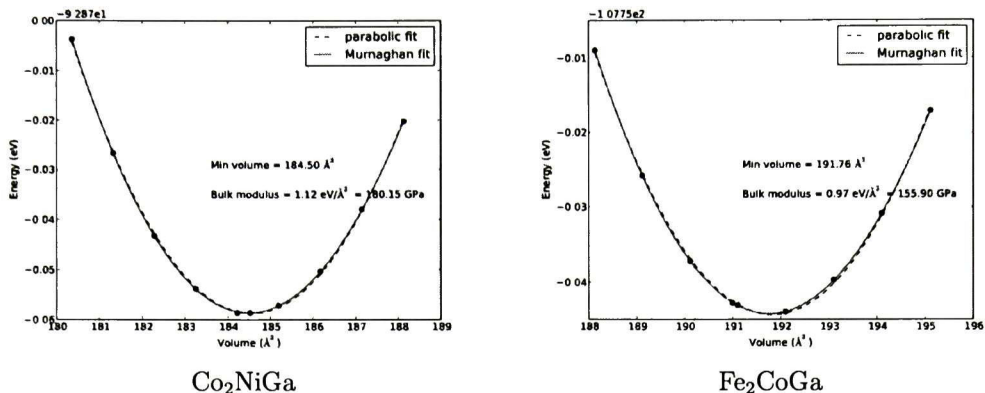


Figura 5.1: A la izquierda optimización geométrica y modulo volumétrico para Co_2NiGa a la derecha para Fe_2CoGa .

En la parte izquierda de la Figura 5.1 observamos la curva de E_0 vs volumen que usamos para encontrar mediante un ajuste, el volumen de equilibrio y el módulo volumétrico de la estructura Co_2NiGa y Fe_2CoGa en el lado derecho. Los valores encontrados para el volumen fueron 184.50 \AA^3 y 191.76 \AA^3 y para el módulo volumétrico 180.15 GPa y 155.90 GPa , respectivamente. Al final de esta sección haremos una comparación entre los resultados obtenidos en esta tesis y resultados teóricos y/o experimentales reportados en la literatura.

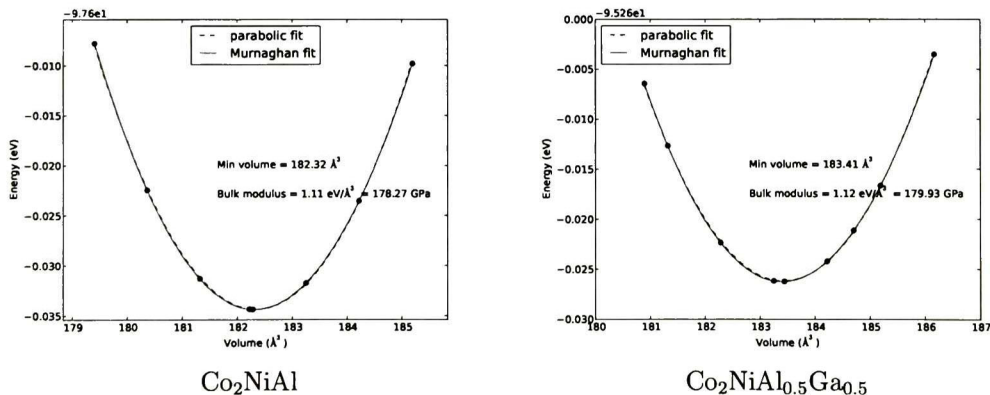


Figura 5.2: A la izquierda obtimizaci3n geométrica y modulo volumétrico para Co_2NiAl a la derecha para $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$.

Observamos en la Figura 5.2 las curvas de E_0 vs Volumen para encontrar el volumen de equilibrio de la estructura Co_2NiAl (izquierda) y $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ (derecha). Los resulta-

dos obtenidos para el volumen fueron 183.32 \AA^3 y 183.41 \AA^3 y el modulo volumétrico $1.11 \text{ eV/\AA}^3 = 178.27 \text{ GPa}$ y $1.12 \text{ eV/\AA}^3 = 179.93 \text{ GPa}$, respectivamente. Al final de esta sección presentamos estos resultados en la Tabla 5.2 para su comparación.

5.1.3. Factor de Compresibilidad

El factor de compresibilidad (a) indica la resistencia de los materiales a la compresión uniforme, es decir, indica el aumento de presión necesario para causar una disminución unitaria de volumen de las estructuras. En esta sección presentamos los resultados obtenidos para nuestros sistemas. El factor de compresibilidad se calculó usando la ecuación estandar de estado sólido:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = -aP + bP^2 \quad (5.1)$$

donde V_0 es el volumen de la celda a presión ambiente y a es el factor de compresibilidad. En la Figura 5.3 se muestra la curva de V/V_0 vs Presión, el ajuste a la ecuación de estado desde 0 GPa hasta 20 GPa y los valores de a obtenidos en cada caso. En la Tablas 5.2 encontramos los resultados obtenidos para Fe_2CoGa , Co_2NiGa , Co_2NiAl , y $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ de parámetro de red, módulo volumétrico y factor de compresibilidad con el fin de comparar nuestros resultados con los reportados en la literatura:

Tabla 5.2: Parámetros estructurales de nuestros sistemas de estudio

Estructura	a [Å]	Módulo Volumétrico [GPa]	Factor de Compresibilidad [GPa ⁻¹]
Fe_2CoGa	5.765	155.90	6.093×10^{-3}
Co_2NiGa	5.693	180.15 (180 ^[85])	5.457×10^{-3}
Co_2NiAl	5.670	178.27	5.458×10^{-3}
$\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	5.682	179.93	5.327×10^{-3}

Podemos observar que el modulo volumétrico para la aleación de Fe_2CoGa es considerablemente menor que para las aleaciones que contienen Cobalto en la posición **X** y Niquel en la posición **Y**. Notamos que al cambiar Aluminio por Galio en la posición de **Z**, la aleación se vuelve más compacta dado que los átomos de aluminio son más pequeños y también se vuelve mas blanda, cuando combinamos Aluminio y Galio en la misma posición (composición 50/50) encontramos valores intermedios a los encontrados con composición 100 % de los átomos por separado. Esta es la razón por la que Fe_2CoGa es mas grande que las otras tres. Es posible comparar uno de nuestros resultados con el encontrado en la literatura, este valor se observa entre paréntesis en la Tabla 5.3.

5.1 Propiedades estructurales

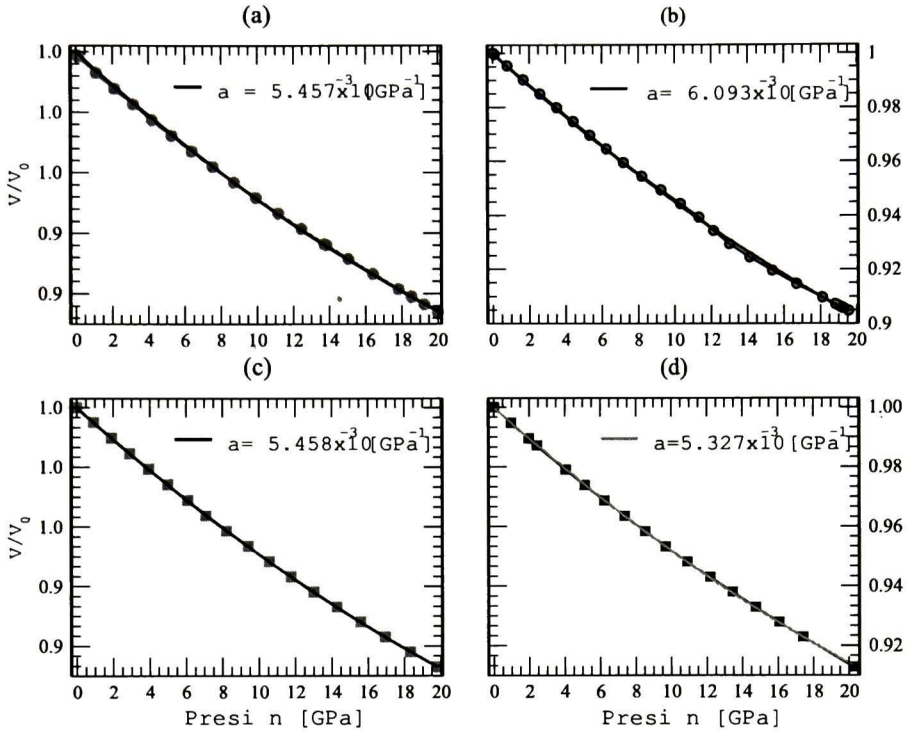


Figura 5.3: Curva V/V_0 vs P y ajuste a la ecuación de estado sólido $(V-V_0)/V_0 = aP - bP^2$ para cada una de las estructuras a) Co_2NiGa , b) Fe_2CoGa , c) Co_2NiAl y d) $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$

Se han encontrado reportes teóricos y experimentales de módulo volumétrico en otras aleaciones Heusler similares a las nuestras, por ejemplo, como Ni_2MnGa 156 GPa [86], Ni_2CoGa 194.5 GPa [87], Fe_2NiGa 146 GPa [88]. En el caso del factor de compresibilidad, no encontramos resultados reportados para nuestras estructuras, pero sabemos que obtuvimos valores aceptables (al menos en rango) al comparar con los resultados para otras estructuras como lo hicimos en el caso del módulo volumétrico: Ni_2MnGa $8.64 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ [89] Co_2MnSn $5.9 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ (teórico) y $7.7 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ (experimental) [90].

Los resultados de la tabla 5.2 fueron usados para obtener las propiedades electrónicas y magnéticas de cada una de las estructuras a presión ambiente y bajo presión que se presentan en las siguientes secciones.

5.2. Propiedades electrónicas y magnéticas a presión ambiente

Los cálculos de estructura electrónica y propiedades magnéticas fueron obtenidas usando el código de estructura de bandas SPR-KKR (espín polarizado relativista de Korringa-Kohn-Rostoker). Este código hace uso de la teoría de dispersiones múltiples, donde la estructura electrónica es expresada en términos de las funciones de Green correspondientes, el desorden configuracional se ha tratado a través de la aproximación del potencial coherente (CPA). El potencial de correlación fue representado por la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Los cálculos fueron realizados usando el Hamiltoniano SP-SREL (espín polarizado escalar relativista) y el potencial completo (full potential), usamos para el momento orbital angular $l_{max} = 3$ en Co_2NiGa , Co_2NiAl y $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ en Fe_2CoGa usamos $l_{max} = 4$ y una malla de 500 k-points especiales. El primer paso en estos cálculos es determinar el parámetro de red optimizado para todas las estructuras, realizando un cálculo auto-consistente para obtener el potencial, una vez que tenemos el potencial auto-consistente lo usamos en el cálculo de la DOS y para obtener los parámetros de de intercambio magnético de Heissemberg usando la ecuación propuesta por Liechtenstein et al [91].

5.2 Propiedades electrónicas y magnéticas a presión ambiente

5.2.1. Densidad de estados electrónica

Presentamos en esta sección las propiedades electrónicas de las aleaciones Heusler Co_2NiGa , Fe_2CoGa , Co_2NiAl y $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$. En los paneles de gráficas encontraremos la densidad de estados (DOS) total con la contribución electrónica de cada átomo y para cada orbital (s - p - d - f) de los átomos presentes en las estructuras.

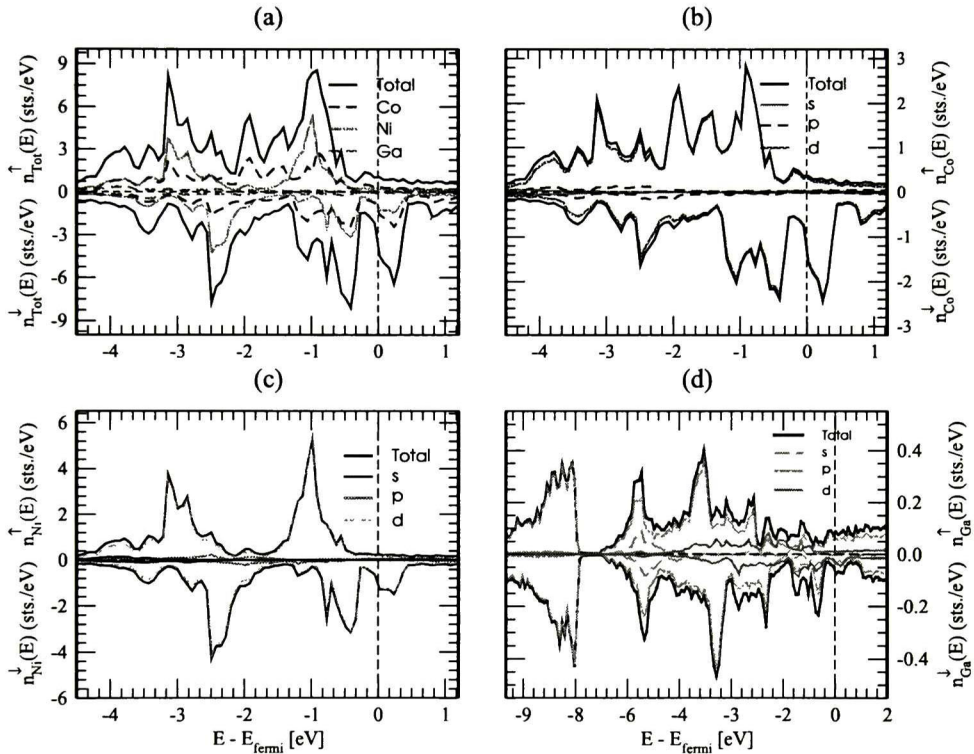


Figura 5.4: Densidad de estados electrónica total para Co_2NiGa en a). En b), c) y d) la densidad de estados electrónica parcial para Co, Ni y Ga respectivamente. La energía es reportada con respecto de la energía de Fermi.

En la Figura 5.4 se muestran la densidad de estados para la aleación de Co_2NiGa , en a) tenemos la DOS total y la contribución de cada especie presente en la estructura. En esta gráfica observamos que Co y Ni presentan similares contribuciones al rededor del nivel de Fermi, además de que parecen hibridizarse, como también ha sido reportado por otros grupos [92, 93]. En las gráficas b) ,c) y d) tenemos la contribución por orbitales de cada especie, como Co y Ni tienen la mayor contribución alrededor del nivel de Fermi, estamos interesados en saber que orbitales de estos átomos son los responsables de este comportamiento, observamos en b) y c) que la estructura electrónica esta dominada por los orbitales d . Sin embargo, encontramos también que en el nivel de Fermi la estructura se encuentra en una

región inestable, en la cual, los estados anti-enlace son dominantes, como se ha reportado previamente también por otros grupos.

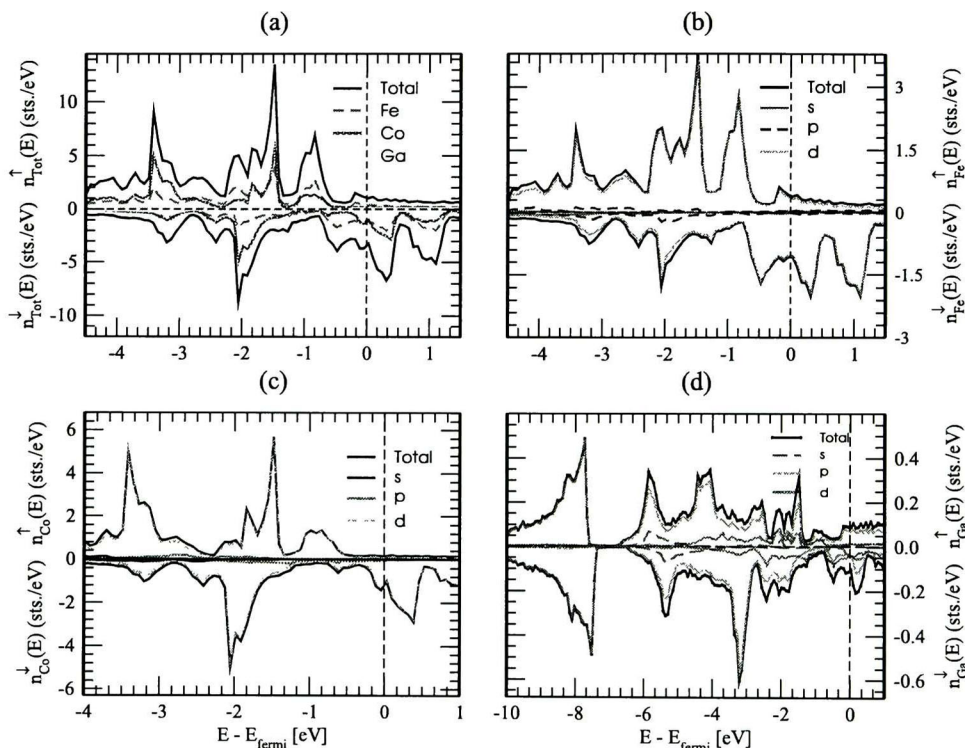


Figura 5.5: Densidad de estados electrónica total para Fe₂CoGa en a). En b), c) y d) la densidad de estados electrónica parcial para Fe, Co y Ga respectivamente. La energía es reportada con respecto de la energía de Fermi.

En la Figura 5.5 encontramos un panel de gráficas de DOS para Fe₂CoGa similar a la de Co₂NiGa. En a) tenemos la DOS total y la contribución de cada uno de los tipos de átomos (Fe, Co y Ga). En esta gráfica observamos que Fe y Co dominan la configuración electrónica en el nivel de Fermi. En las gráficas b) y c) tenemos la contribución por orbitales de cada átomo y observamos al igual que en Co₂NiGa, la estructura electrónica está dominada por los orbitales *d*. En esta fase, para esta estructura también encontramos una mayor población de electrones con espín *down* en el nivel de Fermi. En c) observamos la densidad de estados parcial para Ga, al contrario que con los átomos de Co y Ni, la mayor contribución electrónica es debido a los orbitales *sp*.

5.2 Propiedades electrónicas y magnéticas a presión ambiente

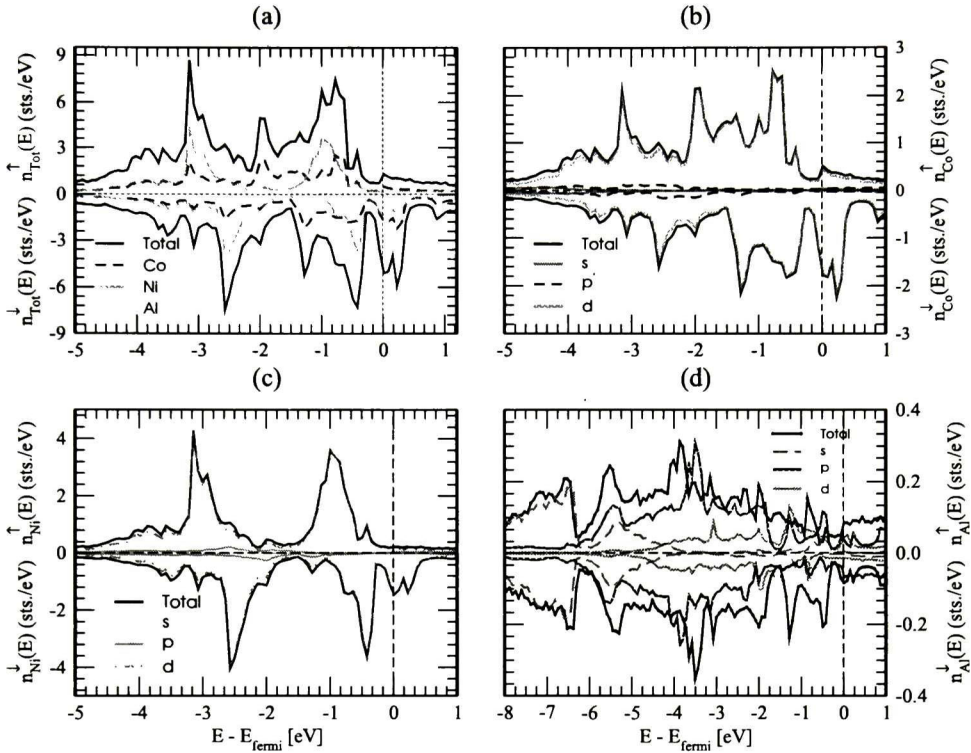


Figura 5.6: Densidad de estados electrónica total para Co_2NiAl en a). En b), c) y d) la densidad de estados electrónica parcial para Co, Ni y Al respectivamente. La energía es reportada con respecto de la energía de Fermi.

En la Figura 5.6, reportamos la densidad de estados electrónica de la estructura Co_2NiAl y la densidad de estados parcial. Observamos en a) como en Co_2NiGa que las contribuciones más fuertes están dadas por los átomos de Co y Ni. En b), c) y d) se puede observar densidad electrónica para cada átomo y sus orbitales, en el caso de Co y Ni la contribución más fuerte es por parte de los orbitales *d*. Esto significa que contribuyen con la misma cantidad de electrones en las propiedades del material. En el Aluminio son los electrones en los estados *sp*.

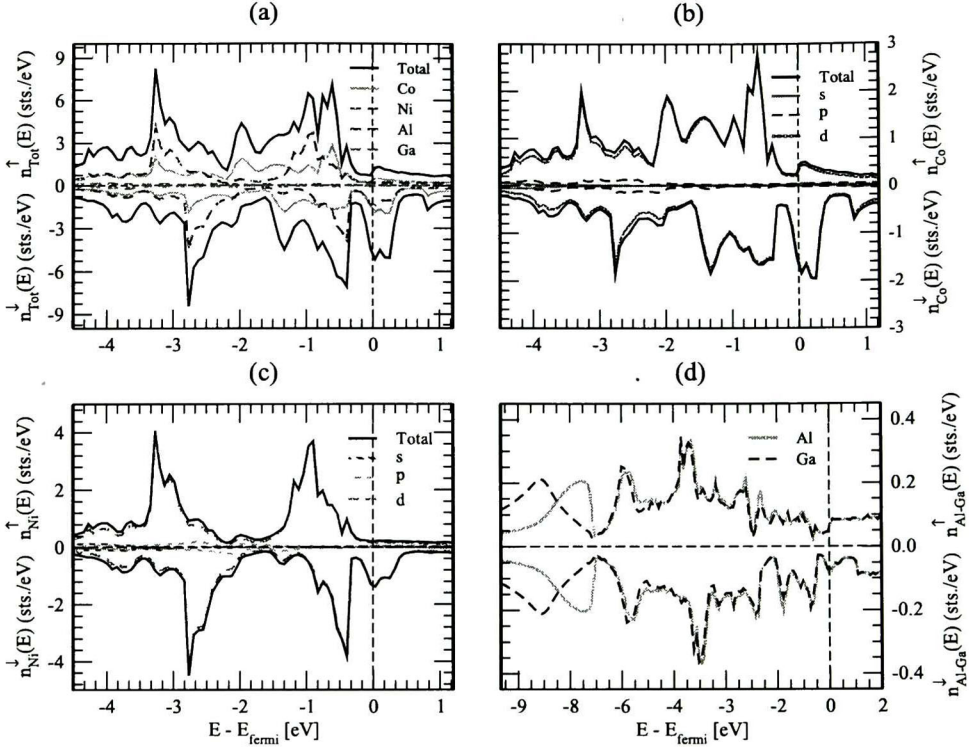


Figura 5.7: Densidad de estados electrónica total para $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ en a). En b) y c) la densidad de estados electrónica parcial para Co y Ni y en d) la densidad de estados total para los átomos de Al y Ga. La energía es reportada con respecto de la energía de Fermi.

Presentamos también, la densidad de estados electrónica para la aleación de composición 50/50 de (Al/Ga) en la Figura 5.7. Para esta estructura encontramos características similares a las encontradas en las aleaciones con composición 100% de los átomos en las mismas posiciones. Los orbitales *d* de los átomos de Co y Ni tienen las más altas contribuciones electrónicas. En c) observamos las curvas de densidad electrónica para Ga y Al, en ambas especies, los orbitales *p* presentan las más altas contribuciones, contrario a lo observado en Co y Ni.

En la aplicación industrial de estos materiales, los grupos de investigación están buscando en las aleaciones Heusler propiedades como la de magnetostricción gigante, superconductividad, superelasticidad, efecto de memoria de forma, espintrónica, etc. En un principio se descubrieron algunas de estas propiedades en Ni_2MnGa , buscando controlar estas propiedades se inició una búsqueda de composiciones químicas, se ha encontrado que cuando los átomos de Mn se cambian por Co y Ni, cambian en las aleaciones, las propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas, etc. Estas propiedades están directamente relacionadas con las propiedades in-

5.2 Propiedades electrónicas y magnéticas a presión ambiente

trínsecas de las especies que constituyen a los sistemas y las gráficas de DOS nos permiten ver con detalle el comportamiento electrónico dentro de estas especies y la forma en que contribuyen a estas propiedades.

5.2.2. Magnetización

La magnetización obtenida para cada una de las estructuras y para los átomos que constituyen estas estructuras se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Magnetización de la celda unidad y de los átomos que la conforman.

Estructura	Magnetización total	Magnetización por átomo μB			
		Co	Ni	Ga	
Co ₂ NiGa	2.751	1.145	0.535	-0.073	
Fe ₂ CoGa	6.065 (6.08) ⁰	2.19	1.747	-0.081	
Co ₂ NiAl	2.724	1.101	0.558	-0.036	
Co ₂ NiAl _{0.5} Ga _{0.5}	2.7315	1.122	0.56	-0.03	-0.073

Se puede observar que las cuatro son aleaciones ferromagnéticas con momentos magnéticos altamente localizados. También se muestran los momentos magnéticos para cada átomo, donde observamos que $\text{Co} = 1.1 \mu B$ en las aleaciones donde $X = \text{Co}$, siendo esta especie la que más contribuye en la magnetización de las celdas. Sin embargo, al interactuar con el Fe en la aleación de Fe₂CoGa su momento magnético es mayor ($\text{Co} = 1.7 \mu B$) pero no es el mayor momento magnético presente en la estructura, en este caso $\text{Fe} = 2.19 \mu B$, con estos momentos magnéticos la magnetización total de la aleación es 3 veces mayor que aquellas donde tenemos $\text{Co} = X$ y $\text{Ni} = Y$.

Al incrementar la magnetización en las aleaciones con respecto de Ni₂MnGa implica que la temperatura a la que estos sistemas pierden la magnetización por un desordenamiento de espín será más alta.

5.2.3. Intercambio Magnético

Las constantes de intercambio magnético fueron calculadas usando el modelo de Heisenberg y los pasos y parámetros de cálculo que se describen las secciones previas.

Recordamos que J_{ij} representa el parámetro de intercambio magnético entre un átomo i y su vecino j . En la Figura 5.11 podemos observar las constantes de intercambio magnético para cada una de las estructuras como función de la distancia.

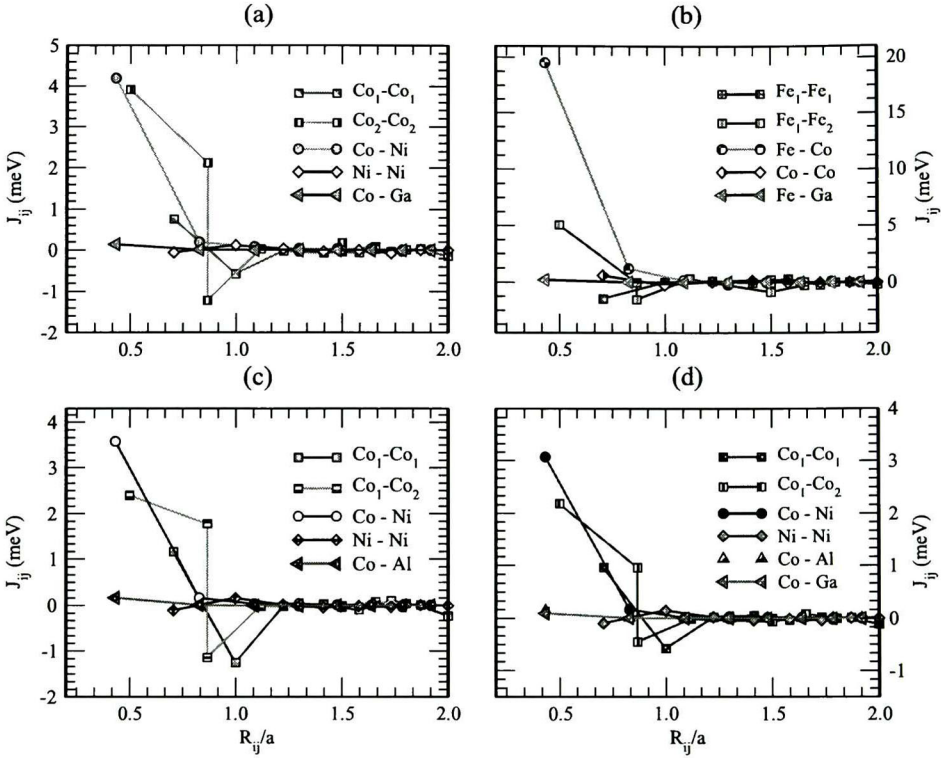


Figura 5.8: Constantes de acoplamiento magnético en a) Co_2NiGa , b) Fe_2CoGa , c) Co_2NiAl y d) $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$

En la primera gráfica del panel, encontramos las constantes de intercambio magnético para Co_2NiGa , observamos que la interacción más fuerte es entre Co-Ni pero esta interacción decae muy rápidamente como función de la distancia. La interacción Co-Co decae más lentamente, incluso, se tiene una contribución antiferromagnética (al 4to. vecino). La interacción Ni-Ni y aquella con el átomo no magnético Ga no tienen contribuciones relevantes ni en a), b) o d), lo mismo en c) la interacción Co-Co y en c) para el átomo de Al . En b), encontramos las constantes de intercambio magnético para Fe_2CoGa , observamos que existe una fuerte interacción ferromagnética entre los átomos Fe-Co siendo esta la interacción dominante, la magnitud de esta interacción es consecuencia, como se observa en la Figura (5.8, de la derecha) a que de la magnitud momento magnético de los átomos de Fe es más alto. Las interacciones son mayoritariamente ferromagnéticas. En c) y d) encontramos para Co_2NiAl y $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ un comportamiento similar al de Co_2NiGa .

Observamos, cuando comparamos estos resultados con los reportados en Ni_2MnGa [84, 85] que al sustituir los átomos de Mn por Ni o Co se eluden los problemas derivados de las interacciones antiferromagnéticas en el material por lo tanto esperamos temperaturas de Curie más altas que para este sistema.

5.3. Polarización de espín

En el estado fundamental, hay una gran diferencia entre las regiones de espín *up* y espín *down* dando lugar a la llamada polarización de espín, la cual se define como:

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (5.2)$$

donde N_{\uparrow} y N_{\downarrow} son la población de espín *up* y *down* en el nivel de Fermi, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.4.

En la tabla 5.4 observamos polarización negativa en los cuatro casos, lo que es un comportamiento típico de los átomos de Co y Ni como resultado de la pequeña densidad de estados **up** en el nivel de Fermi. Como en las características anteriores, encontramos una polarización de espín intermedia para $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ con respecto de Co_2NiAl y Co_2NiGa .

5.4. Temperatura de Curie

La dependencia de la magnetización con la temperatura de Curie provee información importante en sistemas ferromagnéticos y es motivo de intensas investigaciones, tanto en grupos teóricos [84, 85, 86, 87, 88] como experimentales [89, 90].

Hemos usado la Teoría de Campo Medio para estimar la temperatura de Curie a partir de las constantes de intercambio magnético que se obtuvieron previamente y de las curvas de DOS hemos obtenido la polarización de espín, los resultados se pueden observar en la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Temperatura de Curie estimanda usando MFT y polarización de espín

Estructura	Temperatura de Curie K	Polarización de espín
Fe_2CoGa	1096	-0.525
Co_2NiGa	395 (373) ^[92]	-0.529
Co_2NiAl	357	-0.605
$\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	370	-0.669

Obtenemos, como se puede observar que las aleaciones Fe_2CoGa y Co_2NiAl poseen las temperaturas de Curie más altas, de igual forma que la polarización por lo tanto son las más metálicas. La temperatura de Curie y polarización menor son para Co_2NiGa . Los resultados para $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ son intermedios entre Co_2NiAl y Co_2NiGa . Encontramos en la literatura que la temperatura de Curie, para aleaciones Fe_2CoZ se encuentra en un rango de $1232K \leq T_C \leq 1645K$ [83].

5.5. Propiedades electrónicas y magnéticas bajo presión

El cálculo de las estructuras a presiones diferentes de cero, positivas o negativas, no es un problema desde el punto de vista teórico, puesto que V puede cambiarse fácilmente a valores más pequeños o más grandes. La relación entre la presión y el volumen la obtenemos de la ecuación de estado sólido presentada en la sección anterior.

Con los cálculos realizados a los sistemas bajo presión se busca encontrar en ellos transiciones sin cambios en la estructura, es decir, transiciones donde la aparición de una nueva propiedad no está relacionada con los cambios en la simetría de los cristales. Algunas de las propiedades que se encuentran a menudo en los materiales bajo presión son; transiciones ferromagnéticas, de superconductividad, aislante/metal o también conocida como transición de Mottt, etc.

El propósito de esta sección es presentar un estudio de primeros principios de la estructura electrónica e interacción magnética en las cuatro aleaciones Heusler (Fe_2CoGa , Co_2NiGa , Co_2NiAl , y $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$) como función de la presión.

Para desarrollar estos cálculos, usamos el resultado, obtenido previamente del factor de compresibilidad (\mathbf{a}), para encontrar la relación entre la presión y el volumen de cada celda. Definimos que presión queremos aplicar, obtenemos el nuevo tamaño de la celda y calculamos sus nuevas propiedades electrónicas y magnéticas. La presión aplicada a las estructuras cristalinas fue desde 0 hasta 20 GPa en incrementos de 4 GPa. Los resultados obtenidos se muestran y discuten en las próximas secciones.

5.5 Propiedades electrónicas y magnéticas bajo presión

5.5.1. Magnetización de la celda primitiva

El comportamiento de la magnetización como función de la presión que se presenta en esta sección se realizó en el código VASP.

Se ha construido un panel de gráficas para mostrar el comportamiento de la magnetización de la celda unidad y de cada una de las especies presentes en la estructura cuando aplicamos una externa de 0 a 20 GPa.

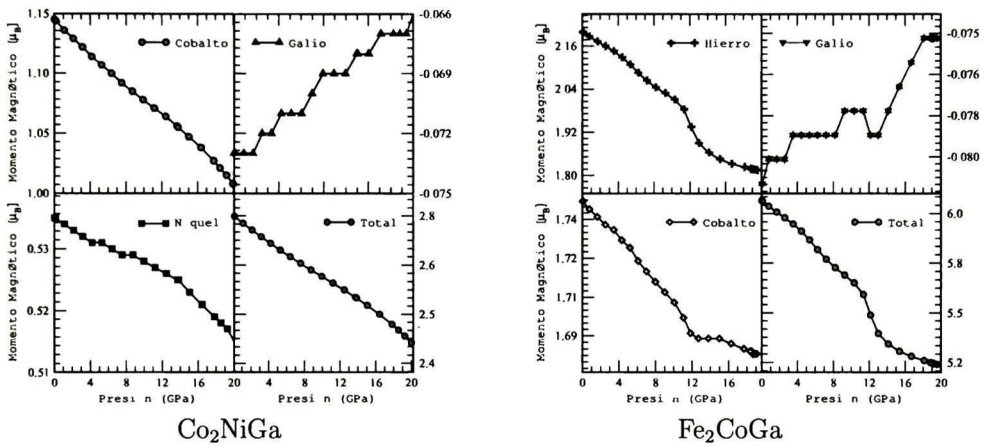


Figura 5.9: A la izquierda la magnetización para Co_2NiGa y sus átomos como función de la presión, a la derecha Fe_2CoGa .

Al aplicar una presión externa en las estructuras Fe_2CoGa y Co_2NiGa observamos que los momentos magnéticos totales se reduce en un 8.29% y 4.9% respectivamente. Esto se debe, como es posible observar en las figuras, a la reducción del momento magnético de los átomos de Co (que se reduce en un 2%) y Ni (que se reduce en un 1.12%) en Co_2NiGa (izquierda) y Fe (8.4%) y Co (1.3%) en Fe_2CoGa (en el panel de la derecha).

La reducción del momento magnético es consecuencia de la disminución de la distancia entre los átomos magnéticos. Al estar más cerca estos átomos, existe mayor solapamiento de sus orbitales d , esto implica que exista mayor probabilidad de encontrar a los electrones en estos orbitales causando que los momentos magnéticos netos de cada átomo se reduzcan. En los átomos de Galio pasa lo contrario, pero sabemos que este átomo participa mayoritariamente con electrones en los orbitales p cuando se reduce el tamaño de los átomos también estos orbitales se traslapan con los d y su momento magnético neto tiende a aumentar.

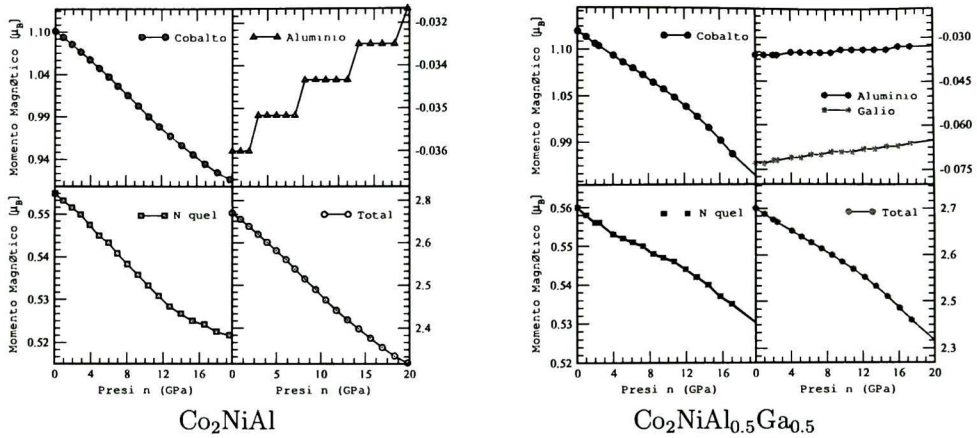


Figura 5.10: A la izquierda la magnetización para Co_2NiAl y sus átomos como función de la presión, a la derecha $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$

De igual forma que en Co_2NiGa en la Figura 5.10, observamos que las aleaciones Co_2NiAl y $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ son ferromagnéticas y que la magnetización total se reduce como función de la presión, un 4.2% y un 3.7% respectivamente. Como dijimos en las figuras anteriores, se debe al acoplamiento magnético por el traslape de los orbitales d de los átomos de Co y Ni.

5.5 Propiedades electrónicas y magnéticas bajo presión

5.5.2. Densidad de estados electrónica bajo presión

Las gráficas de densidad de estados bajo presión se muestran en la Figura 5.11. En esta Figura, encontramos los resultados de 0 a 20 GPa en incrementos de 4 GPa para cada una de las estructuras; Co_2NiGa , Fe_2CoGa , Co_2NiAl y $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$.

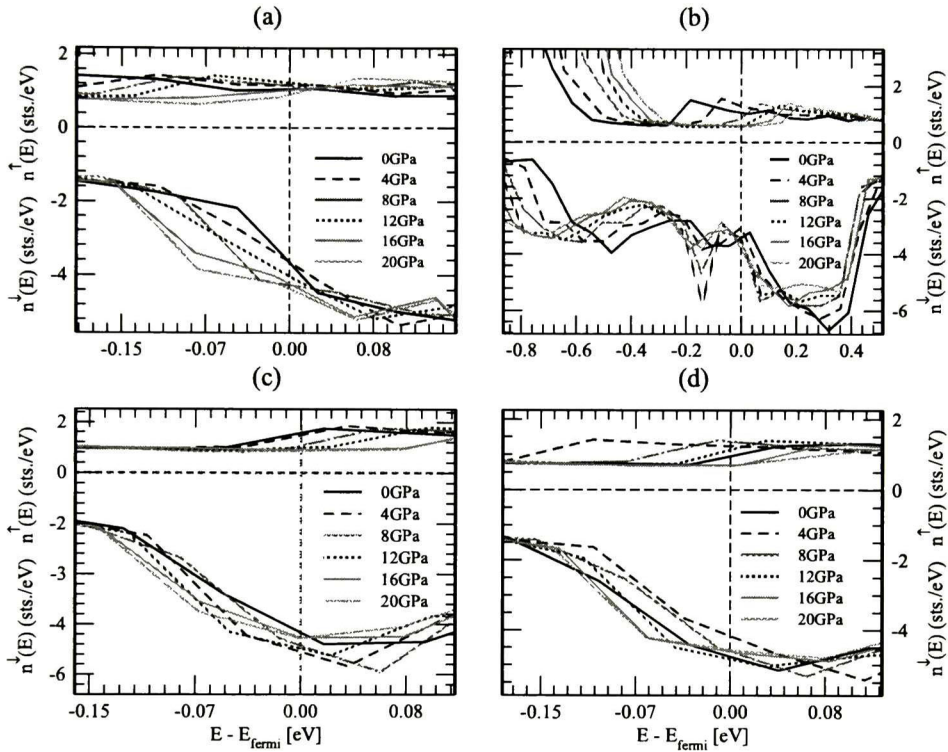


Figura 5.11: Densidad de estados electrónica de 0 a 20GPa para a) Co_2NiGa , b) Fe_2CoGa , c) Co_2NiAl y d) $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$

El comportamiento de la Densidad de estados electrónica en las cuatro aleaciones bajo presión pone de manifiesto el papel que juegan los electrones de los orbitales sp en las estructuras; específicamente, la polarización de espín de los electrones en estos orbitales. Encontramos que cuanto mayor es la polarización de los electrones sp más fuertes son las interacciones de intercambio y como resultado obtenemos más altas temperaturas de Curie. Los resultados se muestran en las siguientes secciones.

5.5.2.1. Polarización de espín

Se ha calculado la polarización de espín en cada uno de los cálculos bajo presión de igual forma que se hizo en la Sección 5.3. En la Figura 5.11 se puede observar la población de espín

alrededor del nivel de Fermi bajo presión para cada una de las estructuras. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Polarización de espín bajo presión

Estructura	Polarización de espín					
	0GPa	4GPa	8GPa	12GPa	16GPa	20GPa
Co ₂ NiGa	-0.5297	-0.5446	-0.5471	-0.4931	-0.6026	-0.679
Fe ₂ CoGa	-0.5254	-0.4067	-0.5965	-0.7232	-0.7206	-0.7222
Co ₂ NiAl	-0.6047	-0.6586	-0.7324	-0.7560	-0.7572	-0.7718
Co ₂ NiAl _{0.5} Ga _{0.5}	-0.6696	-0.5425	-0.5414	-0.6215	-0.7377	-0.7376

Cuando aplicamos presión a nuestros sistemas, macroscópicamente se manifiesta en una reducción del volumen del sólido. Microscópicamente, al reducir la distancia entre los átomos que conforman este sólido, promovemos un traslape de orbitales que conducen a diferentes propiedades de estos materiales.

En este trabajo encontramos que entre más cerca se encuentran los átomos en las estructuras de Co₂NiGa y Co₂NiAl_{0.5}Ga_{0.5} la polarización de espín tiende a aumentar (en este caso nuestros materiales tienden a ser más metálicos). En todos los casos, la polarización es negativa, este comportamiento es típico de aleaciones con base de cobalto níquel y hierro, debido a su escasa densidad de estados en el Fermi nivel. En general, a medida que aumenta la presión, la superposición entre átomos vecinos también se incrementa, generando una carga transferida de los orbitales *d*, que se convierten en menos localizados y son responsables de los cambios en la magnetización. Al mismo tiempo, la carga transferida no es uniforme entre las dos regiones (*up* y *down*) y la polarización \tilde{A}^3 *nseincrementa*.

5.5.3. Intercambio Magnético bajo presión

En los cálculos bajo presión en las aleaciones Heusler, la pregunta clave, es saber como varían las propiedades magnéticas cuando se reduce la distancia entre los átomos magnéticos.

En la Figura 5.12 se muestra el comportamiento de las interacciones de intercambio para las cuatro estructuras (Co₂NiGa, Fe₂CoGa, Co₂NiAl y Co₂NiAl_{0.5}Ga_{0.5}).

5.5 Propiedades electrónicas y magnéticas bajo presión

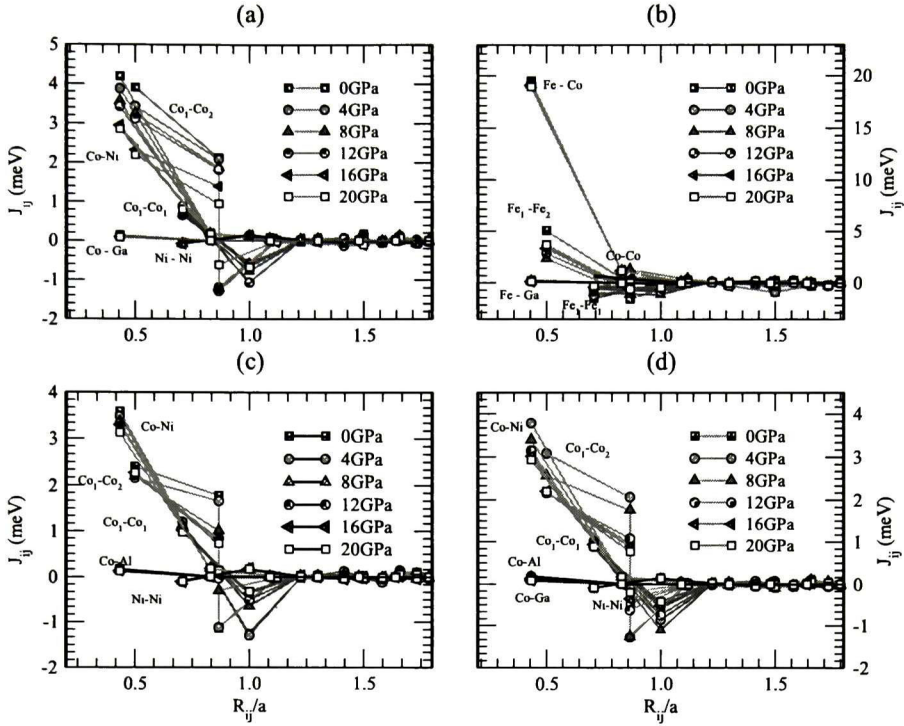


Figura 5.12: Intercambio Magnético como función de la presión para a) Co_2NiGa , b) Fe_2CoGa , c) Co_2NiAl y d) $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$

La variación de las interacciones de intercambio como función de la presión es notable a primeros vecinos, se puede observar una disminución de la interacción J_1 de Co-Ni en las tres aleaciones Co_2NiZ ($z=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Al/Ga}$) y un aumento en la interacción J_1 de Co-Co. Las interacciones con los átomos no magnéticos y Ni-Ni en las tres estructuras son cercanas. En Fe_2CoGa , la magnitud de la interacción Fe-Fe crece como función de la presión, la interacción Fe-Co es altamente localizada y no sufre cambios, de igual forma que en las aleaciones Co_2NiZ , la interacción con los átomos no magnéticos es cercana a cero y se mantiene sin cambios.

Los acoplamientos mas fuertes corresponden a las interacciones Co-Ni, Co-Co, Fe-Co y Fe-Fe. Las interacciones entre los átomos magnéticos con los no magnéticos como Co-Ga son insignificantes y no se espera que afecten a las propiedades magnéticas del sistema de una manera notable.

Relacionamos el comportamiento de las interacciones de intercambio con las propiedades electrónicas de las aleaciones. Específicamente, con la polarización de espín de los electrones *sp*. Observamos una relación entre la magnitud de las interacciones de intercambio y la polarización de espín de electrones *sp*. Cuanto mayor es la polarización de espín de los electrones

sp, más fuertes son las interacciones de intercambio y como resultado esperamos temperaturas de Curie más altas.

En particular, sabemos que en sistemas donde no existe polarización de espín de los electrones *sp*, el valor de la temperatura de Curie que también es muy cercano a cero. Esta propiedad pone de manifiesto el papel decisivo de los electrones *sp* de los átomos en X y Z en la mediación de la interacción de intercambio con Y.

Se han encontrado nuestros resultados en el mismo orden de magnitud que algunos reportados en la literatura, por ejemplo, de Fe_2CoGa , J_1 de Fe-Co es alrededor de 18 meV y J_2 1 meV. La magnitud de las interacciones en el sistema con base Fe se puede atribuir a la magnitud del momento magnético de los átomos de Fe que conduce a unas fuertes interacciones Fe-Co.

5.6. Temperatura de Curie bajo presión

La temperatura de Curie provee información importante en sistemas ferromagnéticos, esta temperatura representa la temperatura crítica sobre la cual el sistema ferromagnético se vuelve antiferromagnético. Una forma de evaluar nuestras constantes de intercambio magnético, es mediante la comparación de la temperatura de Curie con datos reportados para nuestras estructuras o similares.

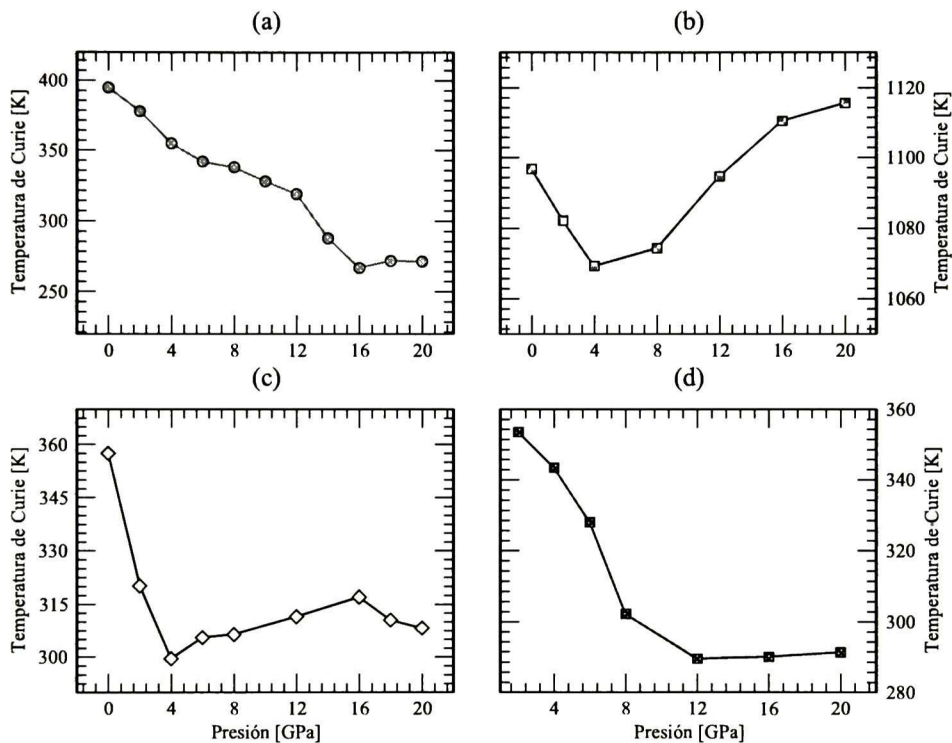


Figura 5.13: A la izquierda las curvas de TC como función de la presión para a) Co_2NiGa , d) Fe_2CoGa , c) Co_2NiAl y d) $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$

En la figura 5.13 se presenta el comportamiento de la temperatura de Curie como función de la presión para nuestras aleaciones. Los cambios en la temperatura de Curie encontrados muestran una dependencia similar a la de los acoplamientos magnéticos. En general, los acoplamientos magnéticos decaen como función de la distancia entre los átomos. La interacción Co-Ni sufre cambios considerables únicamente a primeros vecinos. La interacción Co-Co decae más lentamente y desaparece después del quinto vecino, de esta observamos que la temperatura de Curie decae en las aleaciones base Co. El comportamiento de la curva de temperatura de Curie para la aleación base Fe también se encuentra correlacionado con el comportamiento de los acoplamientos magnéticos, al reducir la distancia entre los áto-

mos, encontramos que las interacciones a segundos vecinos (antiferromagneticas) en Fe₁-Fe₁ y Co-Co disminuyen como función de la presión después de 4 GPa, después de esta región la temperatura de Curie crece en esta aleación.

Capítulo 6

Conclusiones

En esta tesis, realizamos un estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas a presión ambiente y bajo presión de cuatro aleaciones Heusler completas L2₁ (Co₂NiGa, Fe₂CoGa, Co₂NiAl y Co₂NiAl_{0.5}Ga_{0.5}). Los cálculos fueron realizados dentro del marco de la Teoría Funcional de la Densidad usando los códigos VASP y SPR-KKR. Encontramos las propiedades obtenidas a presión ambiente, de acuerdo con resultados experimentales y/o teóricos reportados previamente.

Las cuatro aleaciones Heusler son ferromagnéticas, con momentos magnéticos localizados, medidos en la celda primitiva de 2.75 μB para Co₂NiGa, 6.06 μB para Fe₂CoGa, 2.72 μB para Co₂NiAl y 2.731 μB en Co₂NiAl_{0.5}Ga_{0.5}.

La polarización de espín obtenida para cada una de las aleaciones sugiere que son aleaciones semimetálicas convirtiéndolas en materiales prometedores para aplicaciones en espintrónica.

Los cálculos de temperatura de Curie obtenidos usando la Teoría de campo medio, muestran una temperatura de transición del estado ferromagnético/antiferromagnético considerablemente alta para la aleación Fe₂CoGa (1096 K). Los resultados para Co₂NiGa, Co₂NiAl y Co₂NiAl_{0.5}Ga_{0.5} son 395 K, 357 K y 389 K son similares, encontrando que las propiedades de la aleación Co₂NiAl_{0.5}Ga_{0.5} son intermedias entre Co₂NiGa y Co₂NiAl.

Con base en la ecuación estandar de estado sólido, una vez que se determinaron los coeficientes de compresibilidad para cada estructura, fuimos capaces de realizar un estudio sistemático de las propiedades electrónicas y magnéticas como función de la presión desde 0 hasta 20 GPa.

Encontramos que el momento magnético de las estructuras, disminuye como función de la presión, un 8.3 %, 4.9 %, 4.2 % y 3.7 % en Fe₂CoGa, Co₂NiGa, Co₂NiAl y Co₂NiAl_{0.5}Ga_{0.5}, respectivamente.

Mostramos que el carácter de la dependencia con la presión de las constantes de intercambio magnético es consecuencia de una compleja competencia de interacciones electrónicas,

siendo las interacciones de los átomos en X y Y las que se ven más afectadas, esto está correlacionado con los cambios en las distancias de interacción de estos átomos y se ve reflejado en el cálculo de polarización de espín y temperatura de Curie. También encontramos que las interacciones de intercambio cambian fuertemente de un sistema a otro.

Los resultados de polarización de espín como función de la presión muestran que los cuatro sistemas estudiados se vuelven más metálicos conforme aumenta la presión. Esto está correlacionado con los cambios en la densidad de estados electrónica.

En este caso se encontró que un factor importante que influye fuertemente en las propiedades electrónicas de las aleaciones de Heusler es la polarización de espín de los electrones *sp*. Obteniendo una clara relación entre la magnitud de las interacciones de intercambio y la polarización de espín de cada sistema. Cuanto mayor es la polarización de espín de los electrones *sp*, más fuertes serán las interacciones de intercambio y esto se ve reflejado en los cálculos de temperatura de Curie.

La dependencia de la temperatura de Curie con la presión en sistemas ferromagnéticos proporciona información importante sobre la naturaleza del magnetismo. De acuerdo con resultados experimentales, se observa un comportamiento no lineal de la temperatura de Curie y la polarización de espín en la región estudiada.

Se ha encontrado una gran dependencia de la polarización y la temperatura de Curie con la presión, lo que indica que la presión puede ser utilizado en los experimentos para provocar propiedades magnéticas de interés.

Índice de figuras

2.1. Comparación de una función de onda y potencial de Coulomb de los núcleos (azul) con la pseudofunción y pseudopotencial por encima de un radio de corte determinado r_c (rojo)	29
2.2. Estructura de espiral de espín con vector \mathbf{q} paralelo al eje de las z	34
2.3. Representación esquemática del intercambio directo entre átomos vecinos [29]	39
2.4. Representación esquemática del intercambio indirecto medido por conducción de electrones [18]	39
2.5. Representación esquemática del superintercambio entre átomos no magnéticos [29]	40
2.6. Relación entre las cinco interacciones de intercambio [47]	41
2.7. Configuración del momento magnético para el cálculo de constantes de intercambio en entre subredes	44
2.8. Comparación de Heisemberd, Stoner y el modelo unificado [42]	46
3.1. Estructura cristalina de las medias $C1_b$ (a) y completas aleaciones Heusler $L2_1$. También se muestran dos estructuras atómicamente desordenadas, (c) B2 y (d) A2 [66]	52
3.2. Mejor combinación de elementos para la formación de aleaciones Heusler	53
3.3. A la izquierda, momentos magnéticos localizados formados por electrones deslocalizados para la aleación Heusler X_2MnZ . A la derecha, la proyección de espín (DOS) de los electrones d en Cu_2MnIn [75]	56
3.4. DOS para la aleación de $NiMnSb$, en color gris la contribución de los átomos de Sb	57
3.5. Celda unidad de la aleación Fe_2CoGa realizada con la herramienta de visualizaciXCrysden	58
3.6. Celda unidad de la aleación Co_2NiGa realizada con la herramienta de visualizaciXCrysden	58
3.7. Celda unidad de la aleación Co_2NiAl realizada con la herramienta de visualizaciXCrysden	59
3.8. Celda unidad de la aleación $Co_2NiAl_{0.5}Ga_{0.5}$ realizada con la herramienta de visualizaciXCrysden	60
5.1. A la izquierda optimización geométrica y modulo volumétrico para Co_2NiGa a la derecha para Fe_2CoGa .	65
5.2. A la izquierda obtimización geométrica y modulo volumétrico para Co_2NiAl a la derecha para $Co_2NiAl_{0.5}Ga_{0.5}$.	65

5.3. Curva V/V_0 vs P y ajuste a la ecuación de estado sólido $(V-V_0)/V_0 = aP + bP^2$ para cada una de las estructuras a) Co_2NiGa , b) Fe_2CoGa , c) Co_2NiAl y d) $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	67
5.4. Densidad de estados electrónica total para Co_2NiGa en a). En b), c) y d) la densidad de estados electrónica parcial para Co, Ni y Ga respectivamente. La energía es reportada con respecto de la energía de Fermi.	69
5.5. Densidad de estados electrónica total para Fe_2CoGa en a). En b), c) y d) la densidad de estados electrónica parcial para Fe, Co y Ga respectivamente. La energía es reportada con respecto de la energía de Fermi.	70
5.6. Densidad de estados electrónica total para Co_2NiAl en a). En b), c) y d) la densidad de estados electrónica parcial para Co, Ni y Al respectivamente. La energía es reportada con respecto de la energía de Fermi.	71
5.7. Densidad de estados electrónica total para $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ en a). En b) y c) la densidad de estados electrónica parcial para Co y Ni y en d) la densidad de estados total para los átomos de Al y Ga. La energía es reportada con respecto de la energía de Fermi.	72
5.8. Constantes de acoplamiento magnético en a) Co_2NiGa , b) Fe_2CoGa , c) Co_2NiAl y d) $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	74
5.9. A la izquierda la magnetización para Co_2NiGa y sus átomos como función de la presión, a la derecha Fe_2CoGa	77
5.10. A la izquierda la magnetización para Co_2NiAl y sus átomos como función de la presión, a la derecha $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	78
5.11. Densidad de estados electrónica de 0 a 20GPa para a) Co_2NiGa , b) Fe_2CoGa , c) Co_2NiAl y d) $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	79
5.12. Intercambio Magnético como función de la presión para a) Co_2NiGa , b) Fe_2CoGa , c) Co_2NiAl y d) $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	81
5.13. A la izquierda las curvas de TC como función de la presión para a) Co_2NiGa , d) Fe_2CoGa , c) Co_2NiAl y d) $\text{Co}_2\text{NiAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	83

Bibliografía

- [1] P. Entel, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovailo, A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, M.E. Gruner, H.C. Herper, and E.F. Wassermann. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5):865, 2006.
- [2] F. Heusler. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 5(219), 1903.
- [3] Claudia Felser, Gerhard H. Fecher, and Benjamin Balke. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(5), 2007.
- [4] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hutten, and G. Reiss. *Applied Physics Letters*, 85(1):79–81, 2004.
- [5] E. SASIOGLU K. Ozdogan and I. GALANAKIS. *ArXiv e-prints*, (0801.2252), 2008.
- [6] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. *Rev. Mod. Phys.*, 76:323–410, 2004.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- [8] W. Kohn and L. Sham. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [9] E. Merzbacher. *Quantum Mechanics*. John Wiley Sons Inc., New York, 1998.
- [10] L.H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23(542), 1927.
- [11] R. G. Parr and W. Yang. *Density functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [12] R. M. Martin. *Electronic Structure, Basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [13] R. O. Jones and O. Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689, 1989.
- [14] J. P. Perdew and S. Kurth. *Lecture Notes in Phys.*, 1:620, 2003.
- [15] W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253, 1998.
- [16] W. Kohn and L. Sham. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [17] F. Bloch. *Z. Physik*, 57(549), 1929.
- [18] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing., United States of America, 1976.

-
- [19] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976.
- [20] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen. *J. Phys. C*, 6:1572, 1973.
- [21] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov. *Phys. Status Solidi*, 9(119), 1983.
- [22] D. J. Chadi and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 8:5747, 1973.
- [23] D. C. Allan T. A. Arias M. C. Payne, M. P. Teter and J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045, 1992.
- [24] Bloch P. E. *Phys. Rev. B*, 50:17953, 1994.
- [25] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev. B*, 59:1758, 1999.
- [26] G. Kresse and J. Hafner. *J. Phys. Cond. Matter*, 6:82452, 1994.
- [27] L. Hedin U. von Barth. *J. Phys. C*, 5:1629, 1972.
- [28] V. P. Antropov A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson and V. A. Gubanov. *J. Magn. Mater.*, 65:67, 1987.
- [29] L. M. Sandratskii. *Advances in Physics*, 91(47), 1998.
- [30] J. Sticht J. Kübler, K.H. Hck and A. R. Williams. *J. Phys. F*, 18:469, 1988.
- [31] J. Kübler. *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. Oxford, 2000.
- [32] C. Herring. *Magnetism*, volume 4. Academic Press, United States of America, 1966.
- [33] L. M. Sandratskii. *Phys. Stat. Sol. B*, 167:137, 1986.
- [34] L. M. Sandratskii. *J. Phys. F: Metal Phys.*, L43(16), 1986.
- [35] J. Kubler A. R. Williams and C. D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, 19:6094, 1979.
- [36] T. Moriya. *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Springer, 1985.
- [37] P. Langewin. *J. Phys.*, 4:678, 1905.
- [38] P. Weiss. *J. Phys. Radium*, 6:661, 1907.
- [39] W. Heisenberg. *Z. Phys.*, 49:619, 1928.
- [40] W. Heisenberg. *Z. Phys.*, 49:619, 1928.
- [41] F. Bloch. *Z. Phys.*, 57:545, 1929.
- [42] E. Wigner. *Phys. Rev.*, 42:1002, 1943.
- [43] E. C. Stoner. *Proc. R. Soc. A*, 372:165, 1938.
- [44] A. Aharoni. *Introduction to the theory of ferromagnetism*. Oxford, 2001.
- [45] Y. Pang M. B. Brodsky P. Grunberg, R. Schreiber. *Phys. Rev. Lett.*, 57:2442, 1986.

BIBLIOGRAFÍA

- [46] P. Bruno and C. Chappert. *Phys. Rev. Lett.*, 67:1602, 1991.
- [47] F. Duan and J. Guojun. *Introduction to condensed matter physics*, volume 1. World Scientific, 2005.
- [48] A. I. Liechtenstein V. A. Gubanov and A. V. Postnikov. *Magnetism and the electronic structure of crystals*. Springer, 1992.
- [49] N. M. Rosengaard and B. Johansson. *Phys. Rev. B.*, 55:14975, 1995.
- [50] I. Turek V. Drchal M. Pajda, J. Kudrnovsky and P. Bruno. *Phys. Rev. B.*, 64:1744022, 2001.
- [51] P. W. Anderson. *Theory of magnetic exchange interactions: Exchange in insulators and semiconductors*, in *Solid State Physics*, volume 14. (Academic Press, New York.
- [52] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev. B.*, 59:1758, 1999.
- [53] G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B.*, 47:558, 1993.
- [54] G. Kresse and J. Furthmuller. *Comput. Mat. Sci.*, 6(15), 1996.
- [55] G. Kresse and J. Furthmuller. *Phys. Rev. B.*, 44:11169, 1996.
- [56] J. S. Faulkner. *Prog. Mater. Sci.*, 3(27), 1982.
- [57] P. Weinberger. *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*. Oxford, 1990.
- [58] A. Gonis. *Green functions for ordered and disordered systems*. North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [59] A. Gonis and W. H. Butler. *Multiple scattering in solids*. Springer, 1999.
- [60] H. Ebert. in *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, volume 535. Springer, 2000.
- [61] H. Ebert. *Rep. Prog. Phys.*, 59:1665, 1996.
- [62] F. Heusler. *Dtsch. Phys. Ges.*, 5:219, 1903.
- [63] H. H. Potter. *Proc. Phys. Soc.*, 41:135, 1929.
- [64] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 144:340, 1934.
- [65] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. *Heusler Alloys in Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements Part2.*, volume 19c. Springer, 1988.
- [66] G. B. Johnston and E. O. Hall. *J. Phys. Chem. Solids*, 29:193, 1968.
- [67] P.Z. Nishiyama. *Martensitic transformation*. Academic Pres, New York, 1978.
- [68] S. Ishida S. Fujii and S. Asano. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 58:3657, 1989.

- [69] J. Crangle K-U Neumann P. J. Brown, A. Y. Bargawi and K. R. A. Ziebeck. *J. Phys. Condens. Matter*, 11:4715, 1999.
- [70] J. Tani R. Z. Levitin A. A. Cherechukin M. Matsumoto V. V. Khovailo, T. Takagi. *Phys. Rev. B.*, 65:092410, 2002.
- [71] K. R. A. Ziebeck P. J. Webster and K.-U. Neumann. *In Magnetic Properties of Metals*, volume 32c. Springer, 2001.
- [72] S.M. Allen R.C. O. Handley S. J. Murray, M. Marioni and T.A. Lograsso. *Appl. Phys. Lett.*, 77:886, 2002.
- [73] N. Lanska A. Sozinov, A.A. Likhachev and K. Ullakko. *Appl. Phys. Lett.*, 80:1746, 2002.
- [74] H. Funakubo. *Shape Memory Alloys*. Gordon and Breach Science, London, 1987.
- [75] J. Tobola S. Kaprzyk C. Hordequin M. A. Kouacou I. Karla R. Currat J. Pierre, R. V. Skolozdra and E. Lelievre-Berna. *J. Alloys Comp.*, 101:262–263, 1997.
- [76] S. Kaprzyk R.V. Skolozdra J. Tobola, J. Pierre and J. M.A. Kouacou. *Phys.: Condens. Matter*, 10:1013, 1998.
- [77] J. Tobola and J. Pierre. *J. Alloys Comp.*, 243:296, 2000.
- [78] Y. Yamaguchi H. Itoh, T. Nakamichi and N. Kazama. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 24:265, 1983.
- [79] P. G. van Engen R. A. de Groot, F. M. Mueller and K. H. J. Buschow. *Phys.Rev. Lett.*, 50:2024, 1983.
- [80] Y. Kubo S. Ishida, S. Akazawa and J. Ishida. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 12:1111, 1982.
- [81] S. Kashiwagi S. Ishida, S. Fujii and S. Asano. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64:2152, 1995.
- [82] M. S. Osofsky B. Nadgorny T. Ambrose S. F. Cheng P. R. Broussard C. T. Tanaka J. Nowak J. S. Moodera A. Barry R. J. Soulen Jr., J. M. Byers and J. M. D. Coey. *Science*, 85:282, 1998.
- [83] A. Continenza A. Stroppa, S. Picozzi and A. J. Freeman. *Phys.Rev. B.*, 68:155203, 2003.
- [84] H. Akai. *Phys. Rev. Lett.*, 81:3002, 1998.
- [85] K. Burke J. P. Perdew and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [86] F.D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 30(244), 1944.
- [87] A. Dannenberg A. Hucht S. M. Shapiro G. Xu D. L. Schlagel T. A. Lograsso M. Siewert, M. E. Gruner and P. Entel. *Physical Review B*, 82:064420, 2010.
- [88] K. Ullakko A. Ayuela, J. Enkovaara and R. M. Nieminen. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 11:2017, 1999.
- [89] C. Esling X. Zhao J. Bai, J. M. Raulot and L. Zuo. *Solid State Phenom.*, 160:69, 2010.

BIBLIOGRAFÍA

- [90] M. E. G. M. W. Antje Dannenberg and P. Entel. *ESOMAT - The 8th European Symposium on Martensitic Transformations*, page 04004, 2009.
- [91] V. A. Sidorov J. G. Gavriiliuk, G. A. Stepanov and S. M. Irkaev. *J. Appl. Phys.*, 79:2609, 1995.
- [92] Navdeep Singh, Ebubekir Dogan, Ibrahim Karaman, and Raymundo Arróyave. *Phys. Rev. B*, 82:184201, 2011.
- [93] A. Dannenberg A. Hucht S. M. Shapiro G. Xu D. L. Schlagel T. A. Lograsso M. Siewert, M. E. Gruner and P. Entel. *Physical Rev. B*, 82:064420, 2010.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. EMILIA OLIVOS LAGUNES TITULADA: "CARACTERIZACION MAGNETICA DE SISTEMAS CRISTALINOS BAJO PRESION DESDE PRIMEROS PRINCIPIOS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTE DIAS DEL MES DE ENERO DE DOS MIL DOCE.



Dr. Aldo Humberto Romero Castro



Dr. Yuri Vorobiev Vasilievitch



Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0010818