



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería Física

**ESTUDIO DE PROPIEDADES ELECTRÓNICAS, MAGNÉTICAS Y
VIBRACIONALES DE ALEACIONES HEUSLER COMPLETAS DESDE
PRIMEROS PRINCIPIOS**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Ingeniero Físico

Presenta:

Diana Laura Dillanes Mora

Dirigido por:

Dr. José Alonso López Miranda

SINODALES

Dr. José Alonso López Miranda
Presidente

Dr. Andrés Manuel Garay Tapia
Secretario

Dr. Alberto Hernández Almada
Vocal

Dr. Oscar Iván Arillo Flores
Suplente

Handwritten signature of Dr. José Alonso López Miranda in blue ink.

Firma

Handwritten signature of Dr. Andrés Manuel Garay Tapia in blue ink.

Firma

Handwritten signature of Dr. Alberto Hernández Almada in blue ink.

Firma

Handwritten signature of Dr. Oscar Iván Arillo Flores in blue ink.

Firma

Campus Aeropuerto
Querétaro, QRO
México.
Noviembre 2020

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Esta tesis va dedicada, con mucho amor, a mi mamá y a toda mi familia

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a mi mamá, quien siempre fue mi motor principal en esta gran trayectoria académica, quien ha dado todo por mí y nunca me ha negado el apoyo. Gracias a ti he llegado aquí, este logro es tuyo. Te amo mucho.

Agradezco a mi papá, por su apoyo a lo largo de la carrera. Gracias por el cariño brindado y tus palabras de aliento.

A mis tíos, primos y mi abuelita, que me han dado momentos de mucha felicidad y por su apoyo para hacerme llegar a la meta. Los adoro mucho a cada uno de ustedes.

A mis amigos que han estado ahí en momentos difíciles y para celebrar los buenos, por su lealtad y confianza. Los quiero mucho.

A mis profesores por transmitirme sus conocimientos y formarme a lo largo de la carrera, me llevo mucho aprendizaje de cada uno de ustedes. Gracias.

A mi director de tesis el Dr. José Alonso López Miranda por su tiempo, retroalimentación, apoyo en congresos académicos y siempre buscar nuevas oportunidades para sus tesis y creer en mí. De igual manera agradezco al Dr. Andrés Garay Tapia por siempre tener la disposición de resolver dudas y sus enseñanzas.

A la coordinadora de Ingeniería Física, la Dra. Lucero Gómez Herrera, por todo el apoyo que me dió.

A la Universidad Autónoma de Querétaro por el fomento de la ciencia, sus actividades académicas y todo el apoyo recibido. Agradezco de manera especial a la División de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ingeniería por la beca otorgada como parte del programa de Fondo para el Fortalecimiento de la Investigación UAQ.

Agradezco ampliamente al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) unidad Monterrey por facilitarnos los recursos computacionales.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Resumen

Un método de primeros principios o ab initio es aquel que comienza directamente al nivel de las leyes físicas establecidas y no hace suposiciones. En este trabajo se utiliza este método dentro de la teoría funcional de la densidad (DFT) para realizar cálculos computacionales de estructura electrónica, propiedades magnéticas y vibracionales del grupo de aleaciones Heusler completas de base Cobalto, las cuales se encuentran entre la clase de materiales más prometedora para futuras aplicaciones espintrónicas debido a sus predicciones teóricas de tener el 100% de polarización de espines. En este trabajo se presentan y analizan los resultados de cálculos que son de importancia para conocer su estructura electrónica como lo es densidad de estados, estructura de bandas electrónica, dispersión de fonones y en la parte magnética contiene las investigaciones teóricas de las interacciones de intercambio y magnetización. Los resultados obtenidos se calculan con tres diferentes aproximaciones para hacer una comparativa: Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), Aproximación Local de la Densidad (LDA) y el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Dichos resultados son analizados para saber si estos materiales son viables para su posible aplicación en el campo de la espintrónica.

Palabras clave: Magnetismo, primeros principios, DFT, energía de intercambio, espintrónica.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Índice general

Agradecimientos	
Resumen	I
Contenido	II
Lista de Figuras	v
Lista de Tablas	VII
1. Introducción	1
2. Fundamentos Teóricos	5
2.1. Aleaciones Heusler	5
2.1.1. Materiales Medio-Metálicos	5
2.1.2. Aleaciones Semi-Heusler	8
2.1.3. Aleaciones Heusler Inversas	8
2.1.4. Aleaciones Heusler Completas	8
2.1.4.1. Aleaciones Heusler de base Cobalto	8
2.1.4.2. Co_2MnSi	10
2.1.4.3. Co_2FeSi	10
2.1.4.4. Co_2CrSi y Co_2CrAl	10
2.2. Espintrónica	11
2.3. Magnetismo	12
2.3.1. Temperatura de Curie	16
2.3.2. Modelos de Magnetismo	17
2.3.3. Interacciones de Intercambio	18
2.3.3.1. Método de espacio real y frozen magnon	18
2.4. Teoría Funcional de la Densidad	19
2.4.1. Problema de muchos cuerpos	20
2.4.2. Ecuación de Schrödinger	20
2.4.3. El principio variacional	22
2.4.4. Modelo de Thomas-Fermi	22
2.4.5. Aproximación de Hartree-Fock	23
2.4.6. Densidad electrónica	24

2.4.7. Teoremas de Hohenberg-Kohn	24
2.4.8. Ecuaciones de Kohn-Sham	26
2.4.9. Aproximaciones	28
2.4.9.1. Aproximación de Densidad de Espín Local(LSDA)	29
2.4.9.2. Aproximación Local de la Densidad (LDA)	30
2.4.9.3. Aproximación del gradiente generalizado(GGA)	31
2.4.9.4. Funcional Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)	31
2.4.9.5. Comparación entre aproximaciones GGA y PBE	31
2.5. Cálculos con DFT	32
2.5.1. Estructura de bandas	32
2.5.2. Densidad de estados	33
2.5.3. Dispersión de fonones	33
3. Hipótesis y Objetivos	35
3.1. Descripción del problema	35
3.2. Justificación	35
3.3. Hipótesis	37
3.4. Objetivo	38
3.4.1. Objetivos específicos	38
4. Metodología	39
4.1. Planteamiento General	39
4.2. Optimización Geométrica	40
5. Resultados y Discusión	47
5.1. Estructura electrónica	48
5.2. Dispersión de Fonones	54
5.3. Parámetro de acoplamiento de intercambio	57
5.4. Momento magnético	62
5.5. Regla de Slater-Pauling	65
6. Conclusiones	69
6.1. Perspectivas	70
Referencias	76
Procedimiento computacional y Scripts A. Estructura del script	77
Procedimiento computacional y Scripts B. Densidad de estados	79
Procedimiento computacional y Scripts C. Estructura de bandas	81
Procedimiento computacional y Scripts D. Dispersión de fonones	83
Procedimiento computacional y Scripts E. Acoplamiento de intercambio	87

Lista de Figuras

1.1. Ejemplo de la estructura de la aleación Heusler completa Co_2FeSi	2
2.1. Esquema de densidad de estados de varios materiales	6
2.2. Estructuras de las aleaciones Semi y Heusler completas	7
2.3. Elementos de los que se puede componer una aleación Heusler	7
2.4. Modelo de Slater-Pauling para compuestos Heusler	9
2.5. Posibles desarrollos de dispositivos espintrónicos	11
2.6. Descripción del ciclo de histéresis de un ferromagneto.	13
2.7. Representación jerárquica del comportamiento magnético en sólidos.	14
2.8. Gráfica de temperatura de Curie.	16
2.9. Temperaturas de curie medidas experimentalmente.	17
2.10. Representación esquemática de los dos tipos de interacciones magnéticas	17
2.11. Escalera de Jacob.	29
2.12. Clasificación de los fonones acústicos y ópticos.	34
3.1. Posibles aplicaciones de las aleaciones Heusler.	36
4.1. Planteamiento general de la Tesis.	39
4.2. Representación de la primera zona de Brillouin en una estructura FCC (a) y del pseudopotencial (b).	41
4.3. Pasos llevados a cabo para la optimización geométrica de cada una de las aleaciones.	41
4.4. Cálculos de convergencia de puntos k y energía de corte para el Co_2MnSi	42
4.5. Cálculos de convergencia de puntos k y energía de corte para el Co_2FeSi	42
4.6. Cálculos de convergencia de puntos k y energía de corte para el Co_2CrSi	43
4.7. Cálculos de convergencia de puntos k y energía de corte para el Co_2CrAl	43
4.8. Ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para el Co_2MnSi .	44
4.9. Ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para el Co_2FeSi .	44
4.10. Ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para el Co_2CrSi .	45
4.11. Ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para el Co_2CrAl .	46
5.1. Densidad de estados para el Co_2MnSi	48
5.2. Densidad de estados para el Co_2FeSi	48
5.3. Densidad de estados para el Co_2CrSi	49
5.4. Densidad de estados para el Co_2CrAl	49
5.5. Estructura de bandas electrónica para el Co_2MnSi GGA	50

5.6. Estructura de bandas electrónica para el Co_2MnSi PBE	50
5.7. Estructura de bandas electrónica para el Co_2FeSi GGA	51
5.8. Estructura de bandas electrónica para el Co_2FeSi PBE	51
5.9. Estructura de bandas electrónica para el Co_2CrSi GGA	52
5.10. Estructura de bandas electrónica para el Co_2CrSi PBE	52
5.11. Estructura de bandas electrónica para el Co_2CrAl GGA	53
5.12. Estructura de bandas electrónica para el Co_2CrAl PBE	53
5.13. Dispersión de fonones para el Co_2MnSi	55
5.14. Dispersión de fonones para el Co_2FeSi	55
5.15. Dispersión de fonones para el Co_2CrSi	56
5.16. Dispersión de fonones para el Co_2CrAl	56
5.17. Parámetro J_{ij} para el Co_2MnSi	57
5.18. Parámetro J_{ij} para el Co_2FeSi	59
5.19. Parámetro J_{ij} para el Co_2CrSi	60
5.20. Parámetro J_{ij} para el Co_2CrAl	61
5.21. Momentos magnéticos del Co_2MnSi .	62
5.22. Momentos magnéticos del Co_2FeSi .	63
5.23. Momentos magnéticos del Co_2CrSi .	64
5.24. Momentos magnéticos del Co_2CrAl .	65
5.25. Momento total calculado en función del número total de electrones de valencia por celda unitaria para todas las aleaciones de Heusler completas estudiadas. La línea punteada representa el comportamiento Slater-Pauling.	66
E.1. Interfaz gráfica de xband	87

Lista de Tablas

2.1. Composición, orden magnético y estructura de las aleaciones Heusler [3]	15
4.1. Valores del parámetro de red para el Co_2MnSi	44
4.2. Valores del parámetro de red para el Co_2FeSi	45
4.3. Valores del parámetro de red para el Co_2CrSi	45
4.4. Valores del parámetro de red para el Co_2CrAl	46
5.1. Valores obtenidos del band gap para cada material comparando con los valores reportados en la literatura.	54
5.2. Valores de magnetización para el Co_2MnSi comparando la aproximación GGA y PBE.	62
5.3. Magnetización para el Co_2FeSi comparando la aproximación GGA y PBE.	63
5.4. Magnetización para el Co_2CrSi comparando la aproximación GGA y PBE.	64
5.5. Magnetización para el Co_2CrAl comparando la aproximación GGA y PBE.	64

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Introducción

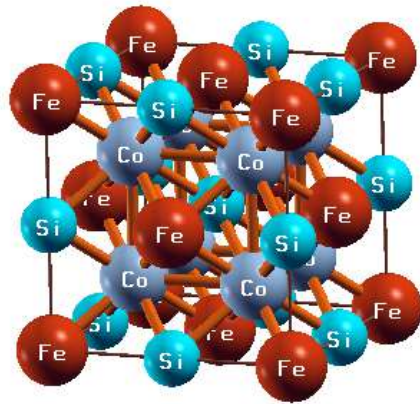
Hoy en día, la búsqueda de nuevos materiales, en el área de dispositivos tecnológicos y hardware, que satisfagan nuevas necesidades como mayor capacidad de almacenamiento de datos en los discos duros, incremento de velocidad de dispositivos o materiales que tengan una mejora en su estabilidad es importante debido al gran número de aplicaciones que se le pueden dar en espintrónica, que es una nueva área de la ciencia que explota la propiedad del espín del electrón.

En los trabajos de *Chappert et al* (2010) e *Inomata et al* (2008) [4, 5] se menciona que la clase más importante de materiales útiles en el campo de la espintrónica son los ferromagnetos medio metálicos (por sus siglas en inglés, HMF) debido a que predicen tener el 100 % de polarización de espines. Esto significa que en el último nivel de ocupación (nivel de Fermi) los espines están todos orientados hacia arriba o hacia abajo, esto se puede ver con los cálculos de densidad de estados electrónicos, el cual se incluye en la sección de resultados de la presente tesis. Los materiales HMF son los candidatos ideales para aplicaciones espintrónicas ya que pueden generar corrientes altamente polarizadas y de esa manera se puede manipular de una manera más sencilla la corriente de espines, las cuales se refieren al movimiento direccional del espín del electrón que transporta información y controlará el espín cuántico en un dispositivo espintrónico. Es más fácil principalmente porque los espines pueden ser manipulados más rápido y a menor costo de energía [6].

La espintrónica se ha convertido en uno de los temas de investigación más interesantes en el campo de los materiales ya que el interés en este tema es doble: Aplicación tecnológica y de investigación en ciencia de frontera. Es por esto, que en esta tesis se trabajan aleaciones que predicen tener un comportamiento medio metálico, lo cual se verá reflejado en el estudio de su estructura electrónica para su posible aplicación en este nuevo campo de la ciencia.

El autor *Thoene et al* [7] expone que una de las clases más interesantes de materiales para aplicaciones espintrónicas se encuentra en la familia de compuestos Heusler semi-metálicos de base cobalto, que son los que se trabajan en esta tesis. Desde el descubrimiento del compuesto Cu_2MnSn por el ingeniero alemán Friedrich Heusler en el año de 1903 [2], este tipo de aleaciones han sido investigadas intensamente debido a su comportamiento ferromagnético en conjunto sin contener ningún elemento ferromagnético en particular, como lo es el Fe, Co, Ni y Gd, debido a sus altos valores de temperatura de Curie y de sus momentos magnéticos [2].

De esta manera, debido a las propiedades nombradas anteriormente, *Felser & Hirohata* [2], mencionan que la familia de compuestos de Heusler pueden presentar diversos fenómenos magnéticos como lo es el magnetismo itinerante y localizado que se explican en secciones posteriores, el antiferromagnetismo, ferromagnetismo o el paramagnetismo. Las aleaciones Heusler se pueden clasificar en tres tipos de familias: Heusler completos, semi-heusler y Heusler inversos. En la presente tesis se estudian en particular las aleaciones Heusler completas, las cuáles tienen una estructura cúbica centrada en las caras (por sus siglas en inglés, FCC) como se muestra a continuación (figura 1.1) y sus principales características que distingue cada aleación es su parámetro de red, temperatura de Curie, momento magnético y espacio de grupo.



(a) Estructura FCC

Figura 1.1: Ejemplo de la estructura de la aleación Heusler completa (Co₂FeSi).

Las aleaciones Heusler pueden ser ferromagnéticas, ferrimagnéticas, anti ferromagnéticas y también no magnéticas dependiendo de su composición química. Por lo tanto, es de gran interés tener un estudio profundo sobre las interacciones magnéticas presentes en estos sistemas [8].

Una comprensión más detallada de su estructura electrónica y magnética, sus superficies y nanoestructuras correspondientes se relaciona directamente con una descripción teórica mejorada basada en los métodos del primeros principios (o ab-initio) ya que brindan una descripción del comportamiento mecánico cuántico en sistemas de muchos cuerpos.

El método de primeros principios más exitoso es la teoría de la densidad funcional (por sus siglas en inglés, DFT) donde abarca el problema de muchos cuerpos. Si bien la teoría de la densidad funcional se ha convertido en un método muy importante para describir las propiedades del estado fundamental de los compuestos metálicos, la determinación de las propiedades magnéticas de temperatura finita a partir de cálculos ab initio, aún plantea un problema desafiante que no se puede tratar sin hacer aproximaciones y suposiciones [7]. En el trabajo de *Kandpal et al* (2006) [9], se menciona que los métodos *Ab initio* basados en DFT son herramientas comunes y bien establecidas para estudiar las propiedades estructurales y vibracionales de los materiales reales.

En el presente trabajo se plantea una metodología basada en la teoría funcional de la densidad para un análisis de las propiedades eléctricas y magnéticas a nivel nano escala de las aleaciones Heusler completas de base cobalto seleccionadas y plantear si son viables para su posible desarrollo en el campo tecnológico. El siguiente capítulo contiene la teoría fundamental relevante de estas aleaciones a estudiar y de la teoría funcional de la densidad, así también está dedicado a la breve discusión de los diferentes aspectos del magnetismo en la materia condensada y los principales mecanismos de intercambio. Se introducen enfoques de primeros principios para las interacciones de intercambio.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Fundamentos Teóricos

En esta sección se exhiben los fundamentos teóricos que sustentan el presente trabajo, desde la explicación teórica de los materiales a estudiar, teoría del magnetismo y la teoría funcional de la densidad que es en la que están fundamentados los resultados. En la siguiente sección, se hace una revisión detallada sobre las aleaciones Heusler, que son los materiales a estudiar. Se abarcan temas desde la teoría fundamental hasta las aplicaciones en dispositivos espintrónicos.

2.1. Aleaciones Heusler

Una aleación se define como una combinación de dos o más elementos. Las aleaciones Heusler fueron nombradas por el ingeniero alemán Friedrich Heusler [10]. El descubrimiento de las aleaciones de Heusler se remonta al año de 1903 cuando Heusler dijo que la adición de elementos del grupo sp (Al, In, Sn, Sb o Bi) convierten la aleación de Cu-Mn en un material ferromagnético a pesar de que la aleación no contiene ninguno de los elementos ferromagnéticos [11]. Estas aleaciones predicen tener un comportamiento medio-metálico, lo cual se explica a continuación.

2.1.1. Materiales Medio-Metálicos

Los materiales medio- metálicos han sido muy atractivos en las últimas dos décadas debido a sus posibles aplicaciones en nuevas ramas de la ciencia como lo es espintrónica y magnetoelectrónica [12, 13]. En este tipo de materiales, las dos bandas de espines tienen un comportamiento completamente diferente: La banda mayoritaria muestra el comportamiento típico de un metal, mientras que la banda minoritaria refleja un comportamiento semiconductor exhibiendo un gap en el nivel de Fermi [14, 15]. Esto conduce a una polarización de espines del 100 % del canal de conducción (ecuación 2.1):

$$P = \frac{D \uparrow (E_f) - D \downarrow (E_f)}{D \uparrow (E_f) + D \downarrow (E_f)} \quad (2.1)$$

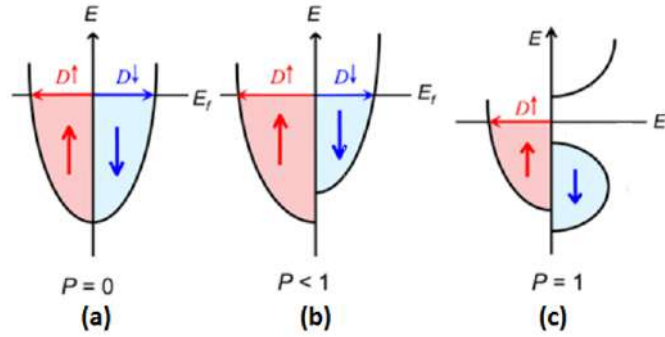


Figura 2.1: Presentación esquemática de la densidad de estados de un material a)paramagnético, b)ferromagnético y c)medio metal ferromagnético donde P es la polarización del espín electrónico [16].

En compuestos con ocupaciones de sitios enteros, este gap requiere que el momento magnético sea un número entero porque el número de estados minoritarios ocupados es entero. Cabe señalar que el carácter medio-metálico se pierde incluso si se observa una pequeña desviación de un valor entero [9].

Debido a que existe un gap en la banda minoritaria, esto conduce a una polarización de espín del 100% de los estados del electrón en el nivel de Fermi. Esto es lo que haría posible la aplicación de estos materiales en el área de la espintrónica [12]. En los materiales medio-metálicos, la creación de una corriente totalmente polarizada podría ser posible, eso debería maximizar la eficiencia de dispositivos magnetoelectrónicos [14], también estos materiales pueden usarse para magnetorresistencia de túnel (por sus siglas en inglés TMR) y magnetorresistencia gigante (por sus siglas en inglés GMR) [17].

El comportamiento semimetálico de las aleaciones de Heusler se predijo primero mediante cálculos ab-initio, de lo cual se habla más adelante, de la estructura de bandas de NiMnSb y PtMnSb [18]. Después de este descubrimiento, se predijo teóricamente que muchas aleaciones Heusler basadas en Co eran semimetálicas [1].

Las primeras aleaciones Heusler que fueron estudiadas presentaron una estructura $L2_1$, la cual consiste en cuatro subredes cúbicas centradas en las caras (por sus siglas en inglés, FCC) como se puede observar en la figura 2.2. Más adelante, se descubrió que se podía dejar una de las cuatro subredes desocupadas y esto presenta una estructura $C1_b$. Estos últimos compuestos se conocen como Semi-Heusler (con fórmula unidad XYZ), mientras que los compuestos de estructura $L2_1$ se conocen como compuestos de Heusler completos (con fórmula unidad X_2YZ) [2].

La celda unidad consiste de cuatro subredes fcc interpenetrantes con las posiciones $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 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. El sitio $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ permanece vacante en las aleaciones Semi-Heusler [19]. Las aleaciones Heusler también existen en otras tres fases cristalinas, las fases de desorden parcial B2 y $D0_3$ y la fase A_2 completamente desordenada. La fase B2 está formada por una distribución aleatoria de las posiciones de los átomos Y y Z en la celda unitaria, pero manteniendo los átomos X en sus posiciones iniciales. La fase A_2 completamente desordenada

debido a su alta temperatura de Curie.

2.1.2. Aleaciones Semi-Heusler

Los compuestos ternarios Semi-Heusler tienen la fórmula química XYZ, donde X e Y son metales de transición o de tierras raras y Z es un elemento pesado. Cuando el recuento total de electrones de valencia en una célula unitaria primitiva es 18, se espera que los compuestos Semi-Heusler tengan un band gap. Sin embargo, algunos compuestos muestran un comportamiento semimetal distintivo, siendo el compuesto LaPtBi uno de los ejemplos [21].

2.1.3. Aleaciones Heusler Inversas

Estos compuestos, al igual que los Heusler completos, también tienen la fórmula química X_2YZ , pero en el caso de las inversas, la valencia del átomo de metal de transición X es menor que la valencia del átomo de metal de transición Y. Debido a esto, los compuestos Heusler inversos se cristalizan en la estructura denominada XA o X_α , donde la secuencia de los átomos es X-X-Y-Z [22].

Se han estudiado varias aleaciones Heusler inversas utilizando cálculos de estructura electrónica de primeros principios en la literatura [22, 23, 24, 25]. En todos los casos, la estructura XA se prefiere energéticamente a la estructura $L2_1$ de los compuestos habituales de Heusler completos donde la secuencia de los átomos es X-Y-X-Z. Estas aleaciones son interesantes para aplicaciones ya que combinan un crecimiento coherente en semiconductores con grandes temperaturas de Curie que pueden exceder los 1000 K como en el caso del compuesto Cr₂CoGa [26].

2.1.4. Aleaciones Heusler Completas

Las aleaciones Heusler completas fueron las primeras en ser sintetizadas y tienen una fórmula X_2YZ , generalmente consisten en dos metales de transición X e Y y un elemento de grupo principal Z [20, 27, 28]. Esta clase de aleaciones Heusler se caracteriza por tener un comportamiento metálico en un canal de espín y de un aislante en el otro canal debido a su alta polarización de espín (por sus siglas en inglés HSP) en el nivel de Fermi.

Debido a esto, se suelen llamar también aleaciones Heusler medio metálicas [18]. Algunos grupos de investigación japoneses fueron los primeros en predecir la existencia de las propiedades semi-metálicas de las aleaciones Heusler completas haciendo uso de cálculos de estructura electrónica ab-initio [2].

2.1.4.1. Aleaciones Heusler de base Cobalto

Actualmente, varios científicos tanto teóricos como experimentales han puesto un gran esfuerzo en investigar las aleaciones Heusler de base cobalto, con el objetivo de buscar un carácter semi-metálico en estos compuestos. De los compuestos de base cobalto Co_2MnSi es de los materiales más prometedores debido a que tiene una alta temperatura de Curie ($T_c = 985K$) [29].

Chen y col. [6] realizaron cálculos de estructura electrónica para una serie de compuestos Heusler

de base Co_2 y Si con átomos de metales de transición 3d, $Y = Ti, V$ y Cr , y predijeron que los compuestos deberían ser semimetálicos con un valor entero de momento magnético consistente con la regla Slater-Pauling [26].

Slater [30] y Pauling [31] reportaron que los momentos magnéticos (m) de los elementos 3d y sus compuestos binarios pueden ser descritos por el número promedio de electrones de valencia (n_v) por átomo. Esta regla distingue la dependencia de $m(n_v)$ en dos regiones: La primera (estructuras fcc, hcp) es el rango de magnetismo itinerante ($n_v \geq 8$) y la segunda (estructuras bcc) es el de los momentos localizados ($n_v \leq 8$) donde Fe es un caso límite.

Una gráfica de m versus valencia magnética $m(n_M)$ se llama la regla general de Slater-Pauling, como lo describe Kübler [32]. En el caso de los momentos localizados, la energía de Fermi se fija en un valle profundo de la densidad de electrones minoritaria.

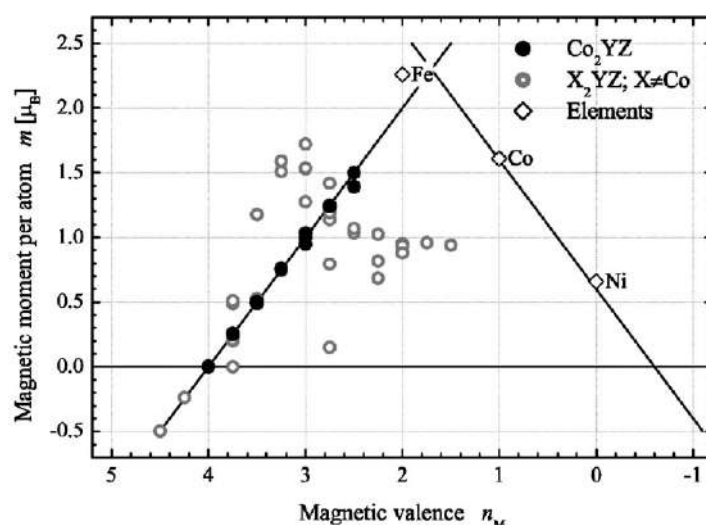


Figura 2.4: Modelo de Slater-Pauling para compuestos Heusler. Los Heusler basados en Co_2 están marcados por puntos completos. Los metales elementales Fe, Co y Ni se dan para comparación [33].

Los ferromagnetos semimetálicos (HMF) tienden a exhibir una brecha real en la densidad minoritaria de los estados donde se fija la energía de Fermi. La brecha tiene la consecuencia de que el número de estados minoritarios ocupados tiene que ser un número entero. Por lo tanto, la regla Slater-Pauling se cumplirá estrictamente con:

$$m_{HMF} = n_V - 6 \quad (2.2)$$

para el momento magnético del espín por átomo.

En el caso de cuatro átomos por unidad de celda, como en los compuestos Heusler, uno tiene que restar 24 (seis veces el número de átomos) del número acumulado de electrones de valencia N_V (electrones s, d para los metales de transición y electrones s, p para el elemento del grupo principal) para encontrar el momento magnético de espín M por unidad de celda es:

$$M_H = n_V - 24 \quad (2.3)$$

La regla de Slater-Pauling relaciona el momento magnético con el número de electrones de valencia, pero no está formulado para predecir un ferromagneto semimetálico. La brecha en los estados minoritarios de los compuestos de Heusler u otros HMF debe explicarse mediante su estructura electrónica [33].

En esta tesis se estudian principalmente las aleaciones de base cobalto: Co_2MnSi , Co_2FeSi , Co_2CrSi y Co_2CrAl , descritas a continuación.

2.1.4.2. Co_2MnSi

Se predice que este compuesto ternario es de carácter semimetálico con una brecha minoritaria de espín considerable de 0.4 eV [34]. Además, el Co_2MnSi tiene una temperatura de Curie de 985 K, la más alta entre las aleaciones Heusler. El alto valor de la temperatura de Curie resulta en una dependencia de la magnetización para el rango de temperatura de 5 a 300 K [35].

El compuesto Co_2MnSi tiene una estructura cristalina $L2_1$, que consiste en una red con Mn en todos los sitios cúbicos centrados en la cara, Co en todos los sitios tetraédricos y Si en todos los sitios octaédricos [35].

2.1.4.3. Co_2FeSi

Recientemente se hicieron investigaciones experimentales y computacionales [36, 37] de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del compuesto Co_2FeSi en bulto y mostraron que esta aleación tiene el momento magnético y la temperatura de Curie más altos entre todos los ferromagnetos semimetálicos estudiados. Como ya hemos dicho, estas dos cantidades son de gran importancia para el uso de materiales magnéticos en dispositivos. Además, se han reportado grandes efectos magneto-ópticos en esta aleación [38, 39].

Experimentalmente, Hashimoto et al. [40, 41] creció películas delgadas de Co_2FeSi en sustrato de GaAs(001) por el método de por epitaxia de haz molecular y estudió la estabilidad térmica en la interface. Se mostró que las películas de Co_2FeSi son térmicamente más estables que los metales ferromagnéticos convencionales en GaAs y, por lo tanto, son candidatos prometedores para la inyección de espines eficiente en materiales semiconductores.

2.1.4.4. Co_2CrSi y Co_2CrAl

Debido a sus altas temperaturas de Curie y grandes polarizaciones de espín calculadas cuando se interconectan con semiconductores [42], las aleaciones Heusler basadas en cobalto con el elemento Y (metal de transición) siendo Cr, como Co_2CrSi y Co_2CrAl de estructuras cristalinas $L2_1$, se adoptan como electrodos [43].

En los dispositivos espintrónicos, la generación eficiente de una corriente polarizada de espines es muy importante pero aún no se ha encontrado una solución práctica. Hoy en día, hay seis métodos que se han utilizado para generar electrones de espines polarizados en materiales no magnéticos: (1) inyección de espines desde un ferromagneto, (2) campos magnéticos, (3) campos eléctricos, (4) fotoexcitación polarizada circular, (5) gradientes térmicos y (6) división Zeeman [2].

Como se ha mencionado anteriormente, las aleaciones Heusler que se estudian en este trabajo presentan fenómenos magnéticos de gran interés lo cual es de gran utilidad para su aplicación en espintrónica, por lo que es necesario definir algunos conceptos para su mejor entendimiento como los que se plantean durante el siguiente tema.

2.3. Magnetismo

En la primera parte de esta sección se habla brevemente sobre los momentos magnéticos y los tipos más comunes de ordenamiento magnético. También se presta atención a la teoría de interacciones de intercambio magnético, ya que es un requisito previo para una buena comprensión de los resultados de dicho cálculo.

Los momentos magnéticos interactúan entre sí, estos se definen como una medida del torque ejercido en un sistema magnético cuando se coloca en un campo magnético. Estas interacciones dan como resultado un comportamiento colectivo de momentos magnéticos que se manifiestan por órdenes magnéticos como el ferromagnetismo o el antiferromagnetismo [44].

Uno de los efectos que más han llamado la atención del magnetismo en los sólidos es la magnetización espontánea de materiales ferromagnéticos como el hierro o la magnetita. El magnetismo espontáneo generalmente se asocia con histéresis, un fenómeno que sucede cuando en un material ferromagnético, sobre el cual ha estado actuando un campo magnético y cesa la aplicación de éste, el material no anula completamente su magnetismo ya que para anularlo será necesaria la aplicación de un campo contrario al inicial. Esto fue estudiado por James Ewing y nombrado por él en 1881 [45].

El ciclo de histéresis va de la siguiente manera: Inicialmente en un estado no magnetizado, la magnetización aparece como un campo magnético impuesto H , modifica y eventualmente elimina la microestructura de los dominios ferromagnéticos magnetizados en diferentes direcciones, para revelar la magnetización espontánea M_s . M_r que permanece cuando el campo aplicado se restablece a cero, y la coercitividad H_c , que es el campo inverso necesario para reducir la magnetización a cero, están marcados en el bucle. Este ciclo está descrito por la figura [2.6].

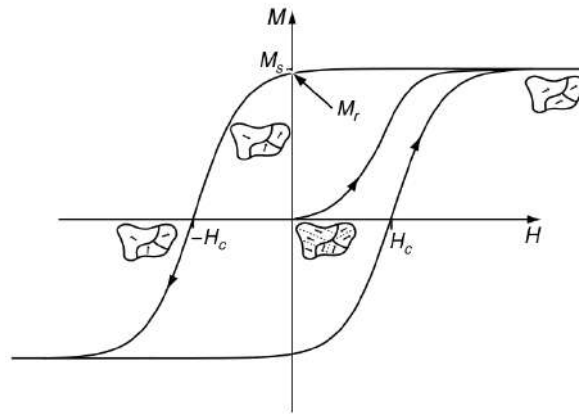


Figura 2.6: Ciclo de histéresis: I[46].

Todos los N momentos atómicos de un sistema se van a alinear en paralelo si las condiciones de temperatura y el campo aplicado son tales que para todos los átomos magnéticos participantes solo el nivel más bajo esté ocupado. La magnetización de un sistema se dice que está saturada, no siendo posible un valor más alto que [47].

$$M_s = Ng\mu_B J \quad (2.4)$$

La característica esencial de cualquier material ferromagnético es la respuesta irreversible no lineal de la magnetización \mathbf{M} a un campo magnético impuesto \mathbf{H} . Esta respuesta se resume en el ciclo de histéresis visto anteriormente. El material responde a \mathbf{H} , en lugar de \mathbf{B} .

La alineación paralela no es el único tipo de orden magnético o el más común. En un antiferromagneto, los momentos atómicos forman dos subredes magnéticas equivalentes pero orientadas en sentido opuesto. Ocasionalmente es posible cambiar un antiferromagneto a un ferromagneto si se aplica un campo suficientemente grande. Este cambio discontinuo de orden magnético se conoce como transición metamagnética. La alineación de los momentos atómicos en el estado ordenado no necesita ser colineal, es decir, no tienen que estar necesariamente sobre la misma recta. Se han encontrado múltiples subredes no colineales en el manganeso y algunas de sus aleaciones [46].

A continuación se muestra un diagrama de los ordenamientos magnéticos que tienen los materiales.

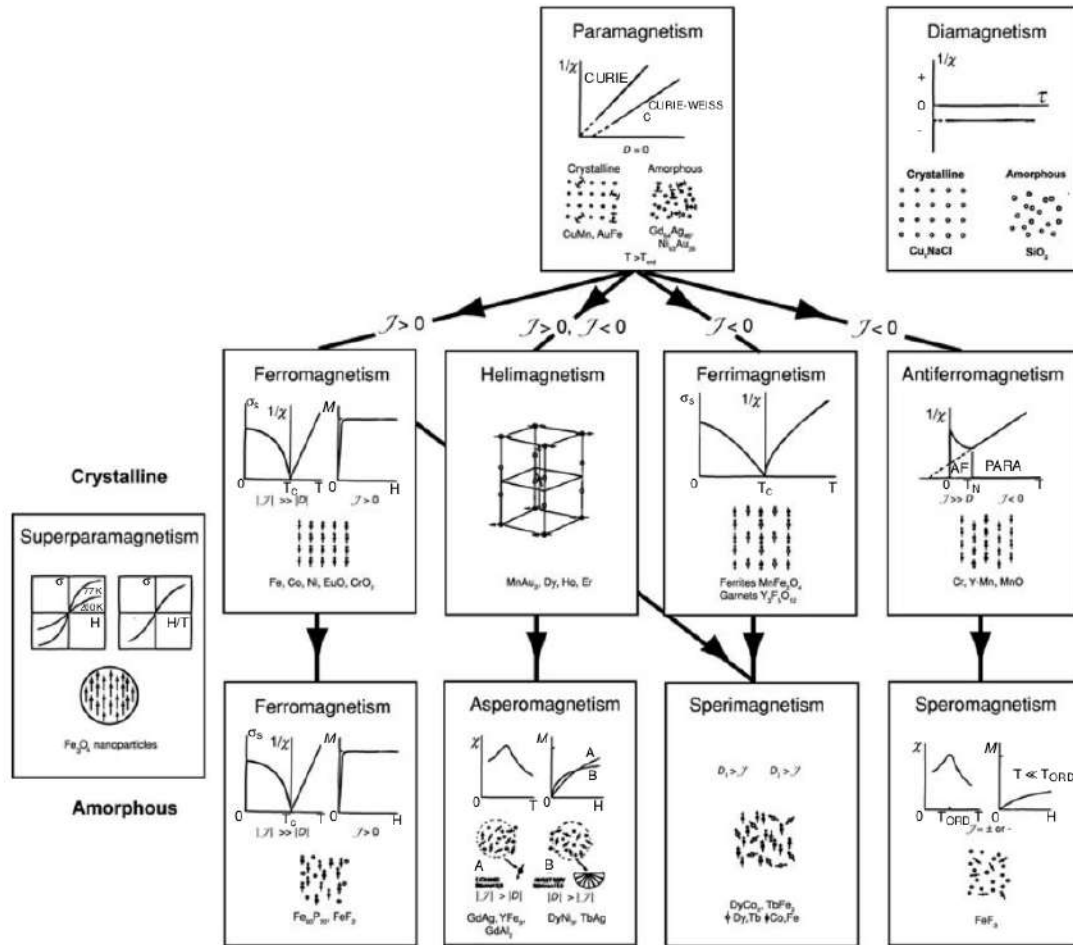


Figura 2.7: Representación jerárquica del comportamiento de la magnetización o susceptibilidad para los diferentes tipos de orden magnético en sólidos [46].

Las aleaciones Heusler medio-metálicas, como se menciona anteriormente, tienen un comportamiento magnético muy interesante. Las aleaciones Heusler pueden ser ferromagnéticas, ferrimagnéticas o antiferromagnéticas [48, 49]. La mayoría de las aleaciones Heusler se ordenan ferromagnéticamente y se saturan en aplicaciones débiles campos magnéticos [44]. Se ha demostrado que la concentración de electrones sp es primordial para establecer propiedades magnéticas, influyendo tanto en la formación del momento magnético como en el tipo de orden magnético. En la tabla siguiente se muestran aleaciones Heusler magnéticas que contienen metales de transición 3d (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) para el sitio Y y elementos 3d, 4d y 5d para el sitio X [44].

Tabla 2.1: Composición, orden magnético y estructura de las aleaciones Heusler [3].

Y	X	Z	Orden Magnético	Estructura	
V	Mn	Al, Ga	Ferrimagnético	L2 ₁	
	Fe	Al, Ga	Ferromagnético	L2 ₁	
	Fe	Si	Paramagnético	L2 ₁	
	Co	Al, Ga, Sn	Ferromagnético	L2 ₁	
Cr	Co	Al, Ga	Ferromagnético	L2 ₁	
	Fe	Al, Ga	Ferromagnético	L2 ₁	
Mn	Cu	Al, In, Sn	Ferromagnético	L2 ₁	
	Cu	Sb	Antiferromagnético	C1 _b	
	Ni	Al	Antiferromagnético	B2	
	Ni	Sb	Ferromagnético	C1 _b	
	Ni	Al, Ga, In, Sn, Sb	Ferromagnético	L2 ₁	
	Co	Al, Si, Ga, Ge, Sn	Ferromagnético	L2 ₁	
	Co	Sb	Ferrimagnético	C1 _b	
	Fe	Al, Si	Ferromagnético	L2 ₁	
	Pd	Al	Antiferromagnético	C1 _b	
	Pd	In	Antiferromagnético	L2 ₁ -B2	
	Pd	Ge, Sn, Sb	Ferromagnético	L2 ₁	
	Pd	Sb	Ferromagnético	C1 _b	
	Pd	Te	Antiferromagnético	C1 _b	
	Rh	Al, Ga, In	Ferromagnético	B2	
	Rh	Ge, Sn, Pb	Ferromagnético	L2 ₁	
	Rh	Sb	Ferromagnético	C1 _b	
	Ru	Ga	Ferromagnético	C1 _b	
	Au	Zn, Cu	Antiferromagnético	B2	
	Au	Al, Ga, In	Antiferromagnético	L2 ₁	
	Au	Sb	Ferromagnético	C1 _b	
	Pt	Al, Ga	Antiferromagnético	L2 ₁	
	Pt	Ga	Ferromagnético	C1 _b	
	Ir	Al	Antiferromagnético	L2 ₁	
	Ir	Ga	Antiferromagnético	C1 _b	
	Fe	Fe	Al, Si	Ferromagnético	D0 ₃
		Co	Al, Si, Ga	Ferromagnético	L2 ₁
Co	Fe	Ga	Ferromagnético	L2 ₁	
Ni	Fe	Al, Ga	Ferromagnético	L2 ₁	

Se puede observar que la mayoría de las aleaciones de Heusler son ferromagnéticas, algunas otras tienen un orden antiferromagnético, en particular aquellos compuestos que contienen elementos 3d en los que el momento magnético solo es transportado por átomos de Mn en el sitio Y. El orden antiferromagnético experimental se mide tanto en semi Heusler como en aleaciones Heusler completas. El antiferromagnetismo es más favorable en aleaciones Heusler completas que tienen una estructura cristalina de tipo B2 debido a distancias interatómicas Mn-Mn más pequeñas [44], dichas estructuras cristalinas se explican más adelante en la sección de aleaciones Heusler.

2.3.1. Temperatura de Curie

La magnetización espontánea desaparece a temperaturas muy altas, esta temperatura se denomina temperatura de Curie (T_C). Para garantizar que un dispositivo medio-metálico pueda funcionar a temperatura ambiente, la determinación de la temperatura de Curie es muy importante. Una manera es midiendo la saturación de magnetización en función de la temperatura [45].

La magnetización espontánea debido a la alineación de los momentos magnéticos atómicos depende de la temperatura, y cae precipitadamente a cero a la temperatura de Curie T_C . El ordenamiento magnético es una fase termodinámica continua. Por encima de la T_C , la magnetización $M_s(T)$ es cero, debajo de la T_C , $M_s(T)$ es reversible. Actualmente, no se sabe de un material que tenga una temperatura de Curie más alta que el cobalto [46].

A la temperatura de Curie o por encima de esta, los momentos magnéticos ordenados cambian a un estado desordenado, lo que hace que los materiales cambien de ferromagnéticos a paramagnéticos. Por lo tanto, las temperaturas más altas pueden debilitar su magnetismo. La temperatura neel es la temperatura por encima de la cual ciertos materiales antiferromagnéticos se vuelven paramagnéticos. La siguiente figura muestra una representación de dichos fenómenos (figura 2.8) [50].

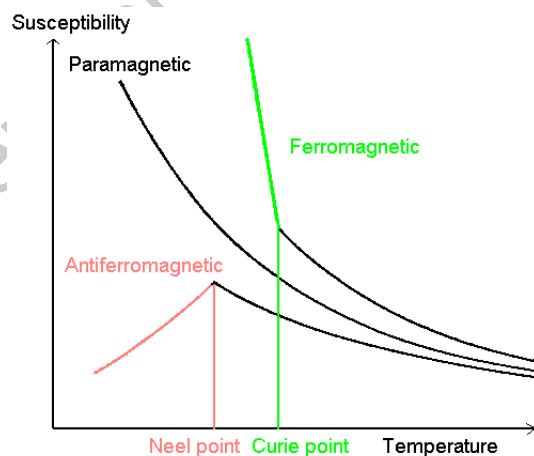


Figura 2.8: Representación de la temperatura de Curie [50].

Cada uno de los compuestos Heusler tiene diferente temperatura de Curie, en el trabajo de *Thoene, J et al* (2009) [7] se calcularon las temperaturas de Curie para algunos de estos compuestos y se compararon con sus valores experimentales como se muestra a continuación.

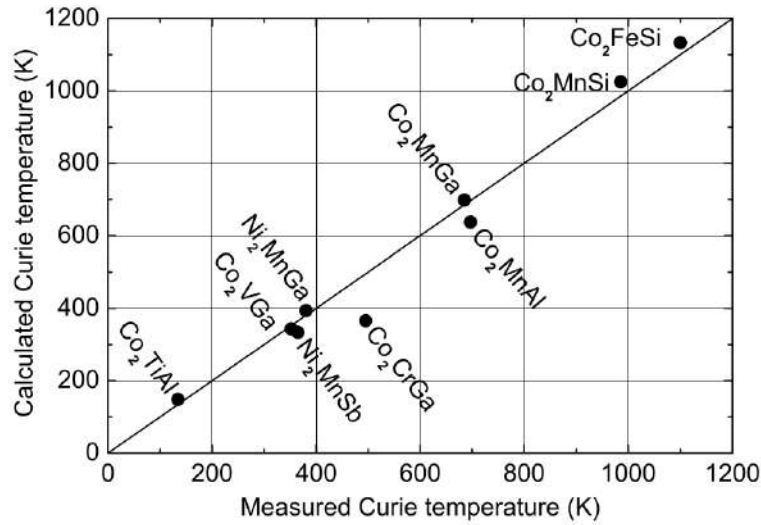


Figura 2.9: Temperaturas de Curie calculadas versus medidas experimentalmente de varios compuestos Heusler completos [7].

2.3.2. Modelos de Magnetismo

Se han propuesto dos modelos físicos diferentes para describir el magnetismo en los materiales: uno es el localizado y el otro es el modelo itinerante. Estos dos modelos son opuestos pero complementarios entre sí e ilustran las propiedades intrínsecas del magnetismo de los materiales [44].

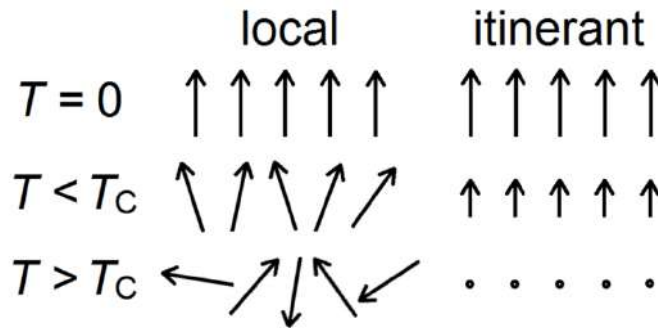


Figura 2.10: Representación esquemática de los dos tipos de interacciones magnéticas donde T_C es la temperatura de Curie [51].

Los metales que exhiben un comportamiento de momento local generalmente son aleaciones y se clasifican como sistemas desordenados y ordenados. Las aleaciones Heusler entran en la categoría de sistemas ordenados. En estos sistemas, los átomos que transportan los momentos magnéticos están separados por otros átomos (generalmente no magnéticos) y se cree que transportan momentos locales bien definidos. El momento magnético del manganeso, generalmente cercano a $4\mu_B$, permanece fijo cuando se pasa del estado ordenado al paramagnético [44].

Para una lectura más detallada sobre la teoría magnética se puede consultar los siguientes libros de *Planes et al* (2005) [52] y *Mohn, P.* (2006) [53].

2.3.3. Interacciones de Intercambio

Aunque las propiedades magnéticas de los metales de transición y sus aleaciones están esencialmente definidas por electrones itinerantes, las propiedades termodinámicas de tales sistemas magnéticos se pueden describir cuantitativamente por el modelo de Heisenberg. La idea es separar el sistema electrónico itinerante en esferas o poliedros atribuidos a sitios atómicos con momentos magnéticos locales.

Las energías y la dinámica de dicho sistema son descritas por el Hamiltoniano eficaz de Heisenberg:

$$H_{eff} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} e_i e_j \quad (2.5)$$

donde e_i representa al vector del momento magnético local en el sitio i y J_{ij} son las energías de intercambio entre los sitios i y j . El término J_{ij} se usa para calcular diferentes propiedades como la temperatura de Curie, que es la temperatura en la que un material pierde su ferromagnetismo. El parámetro J_{ij} nos indica si un material es ferromagnético ($J > 0$) o antiferromagnético ($J < 0$).

Existen dos diferentes métodos para obtener estas energías en el estado fundamental: La primera es el llamado "enfoco de frozen magnon", que calcula las energías de las configuraciones de espiral magnética utilizando la aproximación adiabática [54]. El segundo método es de "espacio real" [55], que calcula las energías de intercambio directamente del potencial de estado fundamental autoconsistente.

2.3.3.1. Método de espacio real y frozen magnon

Este método fue introducido por Liechtenstein et al., en 1987 para el cálculo de las interacciones de intercambio interatómico a partir de primeros principios [55]. Se basa en el teorema de la fuerza magnética para calcular el cambio de energía asociado con una rotación de los momentos magnéticos en los sitios i y j . El cambio de energía puede estar relacionado con las interacciones de intercambio como:

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int^{E_F} dE \text{Im} \quad r_L \left(\Delta_i \hat{T}_{\uparrow}^{ij} \Delta_j \hat{T}_{\downarrow}^{ji} \right) \quad (2.6)$$

Esta fórmula da la expresión para el parámetro de interacción de intercambio en el modelo clásico de Heisenberg (2.5) [44]. El término Δ_i es la diferencia en las matrices de dispersión inversa de un solo sitio t^1 para electrones de espín arriba y abajo, Tr_L denota la traza sobre los productos de las matrices de dispersión con respecto a las variables orbitales L . \hat{T} es el operador del camino de dispersión. Para los compuestos no estequiométricos, J_{ij} debe multiplicarse por las concentraciones de los átomos i y j [7].

En cambio, el método de frozen magnon es un método de espacio recíproco [55]. Se basa en el cálculo de energía total para configuraciones magnéticas en espiral. Los métodos de espacio real y

de frozen magnon son formalmente equivalentes y complementarios el uno al otro.

Las cantidades que se calculan directamente son J_{ij} y $E(q)$ y están relacionados entre sí por una transformación de Fourier [44].

En el presente trabajo los parámetros de acoplamiento de intercambio se calculan con el método de función de Green de espín polarizado relativista Korringa-Kohn-Rostoker (por sus siglas en inglés, SPRKKR) se basa en el siguiente Dirac-Hamiltoniano para un sistema de espines polarizados:

$$\left[\frac{\hbar}{i} c \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} + \beta m c^2 + V_{eff}(\vec{r}) + \beta \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.7)$$

con

$$\vec{B}_{eff}(\vec{r}) = \vec{B}_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}[n, \vec{m}]}{\partial \vec{m}(\vec{r})} \quad (2.8)$$

El potencial dependiente del espín se construye dentro de una versión relativista de la densidad de espín. El paquete KKR también permite utilizar hamiltonianos más complejos o manipular el acoplamiento de espín-órbita. Los cálculos relativistas no escalares o también son posibles hasta cierto punto. Hasta ahora, la aproximación de la esfera atómica (, por sus siglas en inglés, ASA) se utiliza como una restricción geométrica para las funciones potenciales, la densidad de carga y la magnetización por rotación.

Los métodos de primeros principios son la única forma de obtener interacciones de intercambio en sistemas realistas. En la teoría del funcional de la densidad, la interacción de intercambio, junto con la correlación electrónica, suponen un problema complejo. La base de esta teoría es un funcional que relaciona la energía del sistema con la función que describe su densidad electrónica. El problema es que el funcional exacto para las energías correspondientes a la interacción de intercambio y a la correlación electrónica no se conocen y esto se ha tratado de solucionar de diversos modos. Por otro lado, el éxito de la teoría del funcional de la densidad ha hecho que se hagan esfuerzos por usarla para estimar este tipo de propiedades magnéticas como con otras propiedades electrónicas. A continuación, en la siguiente sección se profundiza en los fundamentos teóricos de la teoría funcional de la densidad.

2.4. Teoría Funcional de la Densidad

La teoría funcional de la densidad (por sus siglas en inglés DFT) es una de las aproximaciones más exitosas para el estudio de la materia, específicamente, su estructura electrónica. El método DFT se ha usado en muchas áreas de la física de la materia condensada, particularmente para explicar las propiedades magnéticas de metales de transición [44]. DFT proporciona las propiedades del estado fundamental de un sistema. Sus aplicaciones van desde átomos, moléculas y sólidos hasta núcleos y fluidos tanto cuánticos como el helio hasta clásicos como lo es una molécula de agua.

La teoría funcional de la densidad se basa en la mecánica cuántica y, por lo tanto, comenzaremos por introducir o actualizar mejor algunos conceptos elementales de la mecánica cuántica molecular básica. En esta sección se revisan aspectos fundamentales de la teoría de la estructura electrónica

para sentar las bases de la discusión teórica sobre la teoría de la densidad funcional presentada en sub secciones posteriores de este capítulo. Después de introducir la ecuación de Schrödinger con el operador Hamilton molecular, se definen conceptos importantes centrados en la aproximación clásica de Hartree-Fock dado que la teoría funcional de la densidad moderna se discute en relación con el modelo de Hartree-Fock, posteriormente se comenta sobre las primeras contribuciones de Thomas y Fermi, así como de Slater, que utilizó la densidad de electrones como una variable básica más por intuición que por argumentos físicos sólidos y finalmente se conecta los teoremas de Hohenberg y Kohn [56].

2.4.1. Problema de muchos cuerpos

Los métodos tradicionales en los cálculos de la estructura electrónica, como la teoría de Hartree-Fock, se basan en las complicadas funciones de onda de muchos electrones. La idea principal de DFT es reemplazar la función de onda electrónica de muchos cuerpos con la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ como la cantidad básica. Mientras que la función de onda de muchos cuerpos depende de variables $3N$ (o $4N$ si se incluye el espín), la densidad $n(\mathbf{r})$ es solo una función de tres variables y es una cantidad más simple de tratar tanto conceptual como prácticamente. DFT reduce los cálculos de las propiedades del estado fundamental de los sistemas de partículas que interactúan exactamente a la solución de ecuaciones de tipo Hartree de una sola partícula. Es por eso que ha sido el enfoque más útil para muchos sistemas de electrones. En los cálculos de la estructura electrónica de muchos cuerpos de sólidos y moléculas, la aproximación de Born-Oppenheimer proporciona la primera simplificación a los Hamiltonianos de muchos cuerpos [44].

2.4.2. Ecuación de Schrödinger

Formalmente, la teoría funcional de la densidad es un método variacional optativo de la solución de la ecuación de Schrödinger no relativista, independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi_i\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M\right) = E_i\Psi_i\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M\right) \quad (2.9)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano para un sistema molecular que consiste de M núcleos y N electrones sin que tengan campo magnético o eléctrico. $\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M\right)$ representa la función de onda para estado i -ésimo del sistema, el cual depende de $3N$ coordenadas espaciales. La función de onda Ψ_i contiene toda la información que se puede saber del sistema. Por último, E_i es el valor de la energía del estado descrito por Ψ_i .

\hat{H} representa la energía total:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.10)$$

A y B corren sobre los núcleos M mientras que i y j denotan los N electrones en el sistema. Los primeros dos términos describen la energía cinética de los electrones y los núcleos respectivamente y M_A es la masa del núcleo A en múltiplos de la masa del electrón. El operador laplaciano ∇_q^2 se define en coordenadas cartesianas. Los últimos tres términos definen la interacción electrostática

atractiva entre el núcleo y los electrones y el potencial repulsivo debido a las interacciones electrón-electrón y núcleo-núcleo respectivamente.

La ecuación de Schrödinger puede simplificarse aún más si se aprovechan las diferencias entre las masas de núcleos y electrones. La consecuencia práctica es que, para una buena aproximación, se puede considerar que los electrones se mueven en el campo de los núcleos fijos. Esto describe la aproximación de Born-Oppenheimer. Por lo tanto, el Hamiltoniano anterior se reduce a:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.11)$$

llamado Hamiltoniano electrónico. La solución de la ecuación de Schrödinger con este Hamiltoniano es la función de onda electrónica Ψ_{elec} y la energía electrónica E_{elec} . La energía total E_{tot} es la suma de E_{elec} y el término de repulsión nuclear

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.12)$$

es decir,

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.13)$$

y

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (2.14)$$

Ahora solo se considera el problema electrónico de las ecuaciones [2.11](#), [2.13](#) y [2.14](#). La función de onda Ψ no es observable, solo se le puede dar una interpretación física si lo elevamos al cuadrado

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.15)$$

Los electrones son fermiones con espín 1/2 y, por lo tanto, la función de onda Ψ debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.16)$$

Una de las consecuencias de este principio de antisimetría es la generalización mecánico-cuántica del principio de exclusión de Pauli ("no hay dos electrones que puedan ocupar el mismo estado"). En otras palabras, la probabilidad de encontrar los N electrones en cualquier parte del espacio debe ser exactamente la unidad.

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1 \quad (2.17)$$

Una función de onda que satisface la ecuación anterior está normalizada. A continuación se habla exclusivamente con funciones de onda normalizadas.

2.4.3. El principio variacional

Para resolver la ecuación de Schrödinger para una molécula arbitraria primero se tiene que configurar el operador Hamiltoniano del sistema. Para esto, se necesitan conocer las partes del Hamiltoniano que son específicas para el sistema en cuestión. Al ver el Hamiltoniano (ecuación 2.11) revela que la única información que depende de la molécula real es el número de electrones en el sistema, N , y el potencial externo V_{ext} .

Lo segundo es encontrar las funciones propias Ψ_i y los valores propios correspondientes E_i del Hamiltoniano. Una vez que se determinan Ψ_i , se pueden obtener todas las propiedades de interés aplicando los operadores apropiados a la función de onda. Desafortunadamente no se conoce una estrategia para resolver la ecuación de Schrödinger exactamente para sistemas atómicos y moleculares. Sin embargo, existe una manera para abordar la función de onda del estado fundamental Ψ_0 , es decir, el estado que entrega la energía más baja E_0 . Esto es el principio variacional, el cual es muy importante en aplicaciones de química cuántica. Retomando de la mecánica cuántica que el valor esperado de un observable representado por el operador apropiado \hat{O} utilizando cualquier prueba de función de onda que se normaliza de acuerdo con la ecuación (2.17) viene dada por

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi_{prueba}^* \hat{O} \Psi_{prueba} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle \Psi_{prueba} | \hat{O} | \Psi_{prueba} \rangle \quad (2.18)$$

El principio variacional ahora establece que la energía calculada mediante la ecuación anterior así como el valor esperado del operador de Hamiltoniano de cualquier función Ψ de prueba será un límite superior a la energía verdadera del estado fundamental, es decir,

$$\langle \Psi_{prueba} | \hat{H} | \Psi_{prueba} \rangle = E_{prueba} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.19)$$

donde la igualdad se cumple si y solo si Ψ_{prueba} es idéntica a Ψ_0 . La estrategia para encontrar la energía del estado fundamental y la función de onda entonces es: necesitamos minimizar el funcional $E[\Psi]$ buscando en todas las funciones de onda de N -electrones aceptables y por aceptable nos referimos a que las funciones de prueba deben cumplir ciertos requisitos que aseguran que tengan sentido físico [56].

2.4.4. Modelo de Thomas-Fermi

La teoría funcional de la densidad tiene sus raíces conceptuales en el modelo de Thomas-Fermi ya que los primeros intentos de utilizar la densidad de electrones en lugar de la función de onda para obtener información sobre los sistemas atómicos y moleculares se remontan a los primeros trabajos de Thomas y Fermi (1927) [56]. Thomas-Fermi es un modelo estadístico cuántico de electrones que, en su formulación original, tiene en cuenta solo la energía cinética al tratar las contribuciones de electrones nucleares y electrones de una manera clásica. La expresión para la energía cinética basada en el gas de electrones uniforme:

$$T_{TF} [\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.20)$$

Si lo anterior se combina con la expresión clásica para el potencial atractivo nuclear-electrónico y el potencial repulsivo electrón-electrón, tenemos la famosa expresión de Thomas-Fermi para la

energía de un átomo:

$$E_{TF} [\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.21)$$

se puede notar que la energía se da completamente en términos de la densidad electrónica. El siguiente paso es encontrar una forma de identificar la densidad correcta que se necesita en (2.21), para esto, el modelo de Thomas-Fermi usa el principio variacional, donde se asume que el estado fundamental del sistema está conectado con la densidad electrónica donde la energía en (2.21) se minimiza bajo la restricción de $\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N$.

No se sabe si expresar la energía como una función de $\rho(r)$ está físicamente justificado o si un procedimiento que emplea el principio variacional en la densidad está realmente permitido en este contexto. Por lo tanto, en este modelo la exactitud de la ecuación de Thomas-Fermi es limitada debido a que la expresión resultante para la energía cinética es solamente aproximada y solo se retoma solo como un contexto histórico [56].

2.4.5. Aproximación de Hartree-Fock

Como vimos anteriormente, es imposible resolver la ecuación de Schrodinger a través de funciones de onda de N electrones debido al potencial de repulsión entre electrones. Existen métodos tradicionales en cálculos de estructura electrónica, como la teoría de Hartree-Fock, la cuál se basa en muchas funciones de onda de muchos electrones lo cual resulta complicado y no se puede probar experimentalmente [56]. Formalmente, la aproximación de Hartree-Fock consiste en aproximar la función de onda de N-electrones mediante un producto antisimetrizado de N funciones de onda de un electrón $\chi_i(\vec{x}_i)$. Este producto se refiere al determinante de Slater Φ_{SD} , la cual es antisimétrico:

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.22)$$

Las funciones de un electrón $\chi_1(\vec{x}_1)$ son llamados orbitales de espín y se componen de un orbital espacial $\phi_1(\vec{r})$ y una de las dos funciones de espín $\alpha(s)$ o $\beta(s)$.

El proceso siguiente es usar el principio variacional para encontrar el mejor determinante de Slater (el que lleve a la menor energía). En la aproximación de Hartree-Fock, los orbitales de espín $\{\chi_i\}$ varían bajo la restricción de que permanecen ortonormales, de modo que la energía obtenida del determinante Slater correspondiente sea mínima:

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} E[\Phi_{SD}] \quad (2.23)$$

el valor esperado del operador Hamiltoniano con un determinante de Slater es: Los sistemas que nos resultan interesantes de estudiar de ciencia de materiales contienen una gran cantidad de átomos y

electrones, por lo tanto, usar el método de una función de onda hace que el método computacional sea muy difícil [56].

El propósito de DFT es reemplazar las funciones de onda electrónica de muchos cuerpos por una densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Las diferencias son que, mientras que la función de onda de muchos cuerpos es dependiente de $4N$ variables (tres espaciales y una del espín para cada N electrones), la densidad $n(\mathbf{r})$ solo es función de tres variables, esto reduce los cálculos de las propiedades del estado fundamental de los sistemas de partículas que interactúan a la solución de las ecuaciones de Hartree para partículas individuales [44].

2.4.6. Densidad electrónica

La densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ está definida de la siguiente manera, sobre las coordenadas de espín de todos los electrones

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \cdots d\vec{x}_N \quad (2.24)$$

$\rho(\vec{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones en el elemento de volumen $d\vec{r}_1$ con espín arbitrario, mientras que los otros $N-1$ electrones tienen posiciones arbitrarias y espín en el estado representado por Ψ .

$\rho(\vec{r})$ es una función no negativa de tres variables espaciales la cual se desvanece en infinito y se integra al número total de electrones [56].

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.25)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (2.26)$$

2.4.7. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En el año de 1964 fue publicado un artículo en Physical Review por Hohenberg y Kohn [57], lo cual fue muy importante en cómo se planteó la teoría funcional de la densidad, ya que muestra que la densidad de electrones solo determina el operador Hamiltoniano y, por lo tanto, todas las propiedades del sistema [56].

El primer teorema dice que:

El potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ es (dentro de una constante) un funcional único de $\rho(\vec{r})$, ya que, a su vez $V_{ext}(\vec{r})$ corrige \hat{H} , vemos que el estado fundamental completo de muchas partículas es un funcional único de $\rho(\vec{r})$.

la comprobación se realiza con la reducción a lo absurdo: Se consideran dos potenciales externos V_{ext} y V'_{ext} , los cuales son diferentes en más de una constante pero que tienen la misma densidad de electrones $\rho(\vec{r})$ asociada con los estados fundamentales no degenerados no correspondientes

de N partículas. Ambos potenciales externos son parte de dos Hamiltonianos diferentes, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ y $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$, estos Hamiltonianos pertenecen a dos diferentes funciones fundamentales, Ψ y Ψ' , y energías E_0 y E'_0 . Usando Ψ como función de onda de prueba para \hat{H} y tenemos entonces el principio variacional:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.27)$$

lo que conduce a

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r} \quad (2.28)$$

Intercambiando lo no primado con lo primado y repitiendo los pasos de las ecuaciones (2.22) a (2.23) llegamos a:

$$E_0 < E'_0 - \int \rho(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r} \quad (2.29)$$

y al sumarla con (2.23), nos da una contradicción

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad o \quad 0 < 0 \quad (2.30)$$

Esto concluye la prueba de que no puede haber dos potenciales externos diferentes que produzcan la misma densidad de electrones.

Colectando las partes independientes del sistema en una nueva cantidad, el funcional de Hohenber-Kohn $F_{HK}[\rho_0]$, se llega a:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (2.31)$$

lo cual define $F_{HK}[\rho_0]$. Dicho de otra manera, si el funcional de Hohenber-Kohn se alimenta con una densidad arbitraria $\rho(\vec{r})$ resulta el valor esperado $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$.

Hasta ahora, se ha dicho que la densidad del estado fundamental es suficiente para obtener las propiedades interesantes de un sistema pero no estamos seguros si la densidad es realmente la densidad del estado fundamental que se busca. Para este problema, se da el segundo teorema de Hohenberg y Kohn.

El segundo teorema dice que:

$F_{HK}[\rho]$ el funcional que entrega la energía del estado fundamental del sistema, brinda la energía más baja si y solo si la densidad de entrada es la verdadera densidad del estado fundamental ρ_0 .

Esto no es más que el principio variacional que en el presente contexto puede expresarse como:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (2.32)$$

esto significa que para cualquier densidad de prueba $\tilde{\rho}(\vec{r})$ (la cual satisface las condiciones de contorno $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ y que también está asociada con un potencial externo \tilde{V}_{ext}) la energía que se obtiene del funcional dado en la siguiente ecuación:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.33)$$

representa un límite superior a la verdadera energía fundamental E_0 . E_0 resulta si y solo si la densidad fundamental exacta se inserta en la ecuación (2.31).

2.4.8. Ecuaciones de Kohn-Sham

Kohn y Sham introdujeron el concepto de un sistema de referencia no interactuante construido a partir de un conjunto de orbitales de manera que la mayor parte de la energía cinética se pueda calcular con buena precisión. Los teoremas anteriores permiten construir una teoría de muchos cuerpos usando la densidad electrónica como cantidad fundamental. La energía fundamental de un sistema atómico o molecular se puede expresar como [56]:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (2.34)$$

donde el funcional universal $F[\rho]$ contiene las contribuciones individuales de la energía cinética, la interacción clásica Coulombiana y la porción no clásica debido a las auto-iteracciones y efectos de correlación electrónica:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (2.35)$$

donde solo el término $J[\rho]$ es conocido.

En la sección de teorema de Hartree-Fock la función de onda era el determinante de Slater Φ_{SD} construido por orbitales de N espines. El determinante de Slater también puede ver como la función de onda exacta de un sistema ficticio de N electrones no interactuantes moviéndose en el potencial efectivo V_{HF} . Para este tipo de función de onda, la energía cinética se expresa como:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (2.36)$$

esta expresión es válida para fermiones que no interactuantes, para poder calcular la fracción principal de la energía cinética de nuestro sistema de interacción.

Kohn y Sham postularon que si no se era capaz de determinar de manera exacta la energía cinética a través de un funcional explícito se debería de poner atención en calcular tanto como se pueda de la verdadera energía cinética exactamente. Sugirieron usar la ecuación (2.36) para obtener la energía cinética exacta del sistema de referencia no interactuante con la misma densidad que el real interactuante

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.37)$$

La energía cinética no interactuante no es igual a la energía cinética del sistema interactuante aunque tengan la misma densidad ($T_s \neq T$). Para esto, Kohn y Sham introdujeron la siguiente separación del funcional $F[\rho]$:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.38)$$

donde E_{XC} , llamada energía de correlación de intercambio, se define a través de (2.33) como:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.39)$$

T_C solo se agrega a las contribuciones electrostáticas no clásicas. La energía de correlación de intercambio E_{XC} es el funcional que contiene todo lo que se desconoce.

La pregunta importante es: ¿Cómo se puede definir V_s de modo que nos proporcione un determinante Slater que se caracterice por exactamente la misma densidad que nuestro sistema real? Para esto, se escribe la expresión de la energía del sistema real interactivo en términos de la separación descrita por la ecuación (2.39):

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (2.41)$$

el único término que no se da de forma explícita es E_{XC} .

Se aplica el principio variacional nuevamente y la pregunta es: ¿Qué condiciones deben llenar los orbitales $\{\varphi_i\}$ para minimizar esta expresión de energía bajo la restricción de $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$? Las ecuaciones resultantes son las **ecuaciones de Kohn-Sham de un electrón**, las cuales deben resolverse de forma iterativa:

$$\begin{aligned} &\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i \\ &= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$V_s(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.43)$$

Una vez que conocemos contribuciones en la ecuación anterior, tenemos un control sobre el potencial V_s que necesitamos insertar en las ecuaciones de una partícula, que a su vez determinan los orbitales y, por lo tanto, la densidad del estado fundamental usando (2.41).

V_{XC} se define como la derivada funcional de E_{XC} con respecto a ρ :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.44)$$

Se debe mencionar que, si se supieran las formas exactas de E_{XC} y V_{XC} , el método de Kohn-Sham conduciría a la energía exacta, es decir, el eigenvalor correcto del operador Hamiltoniano \hat{H} de la ecuación de Schrödinger.

A diferencia del modelo Hartree-Fock, donde se supone que la función de onda es un determinante de Slater único que nunca puede ofrecer la solución verdadera, el método de Kohn-Sham es, en principio, exacto. La aproximación solo entra cuando se tiene que decidir una forma explícita de E_{XC} y del potencial correspondiente V_{XC} . Por lo tanto, el objetivo principal de la teoría funcional de la densidad moderna es encontrar aproximaciones cada vez mejores a estas dos cantidades.

Para una comprensión más profunda de la teoría funcional de la densidad, se alienta al lector a consultar el libro de texto de Koch, *W et al* (2015) [56].

2.4.9. Aproximaciones

Se ha visto anteriormente que el teorema de Kohn-Sham reduce el problema del electrón que interactúa con muchas partículas a una ecuación de Schrödinger de una sola partícula efectiva. La solución requiere de ciertas aproximaciones ya que en la Teoría Funcional de la Densidad no se conocen los funcionales exactos para el intercambio y la correlación, excepto para el gas de electrones libre. Sin embargo, existen aproximaciones que permiten el cálculo de ciertas cantidades físicas con bastante precisión [44].

Se plantea una escalera de aproximaciones llamada escalera de Jacob para la energía de correlación de intercambio como funcional de la densidad electrónica elevada al objetivo de "precisión química", la precisión necesaria para predecir las tasas de reacciones químicas. En el peldaño más bajo de la escalera, la contribución a la energía de un elemento volumétrico del espacio tridimensional está determinada por la densidad local. Los niveles superiores son cada vez más complejos y son construidos a partir de la densidad o los orbitales Kohn-Sham.

Los niveles más altos son típicamente más precisos y más exigentes computacionalmente que los niveles más bajos. En cada nivel, se siguen los pasos siguientes de reducción: derivar la densidad funcional de los principios de la mecánica cuántica satisfaciendo tantas condiciones exactas como sea posible y confiar lo menos posible en el ajuste a los datos experimentales. En los niveles inferior y superior, se construyen los funcionales sin ajuste empírico.

Cada peldaño incorpora los elementos de diseño de los peldaños inferiores y más. Cuando subimos a un peldaño más alto, no nos deshacemos de los peldaños más bajos, que conservan su valor e importancia. La precisión y sofisticación de los peldaños superiores se complementa con la simplicidad y transparencia de los peldaños inferiores.

Los usuarios son libres de elegir los peldaños apropiados para sus requisitos de precisión y recursos computacionales. Los usuarios podrían ayudar a los desarrolladores informando sus resultados no solo en el nivel elegido sino en todos los niveles inferiores, para comparar. Por simplicidad se muestran solo cinco peldaños de la escalera de Jacob como se muestra en la siguiente figura [58].

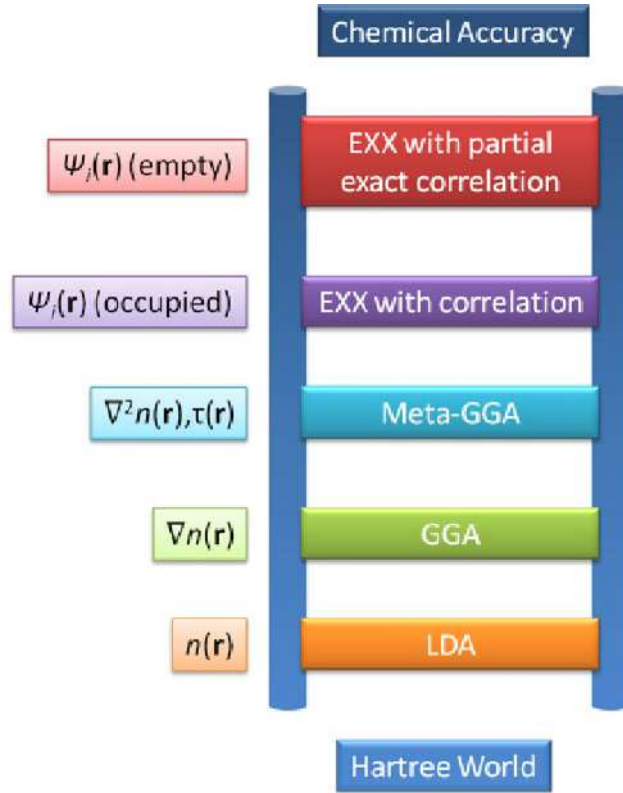


Figura 2.11: La escalera de Jacob de aproximaciones funcionales de densidad.

El funcional de correlación de intercambio E_{XC} es

$$E_{XC}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r n(r) \int d^3r' \frac{n_{XC}(r, r')}{|r - r'|} \quad (2.45)$$

La energía XC puede interpretarse como la energía de interacción de Coulomb entre el electrón y su hueco XC.

$$\epsilon[n](r) = \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{n_{XC}(r, r')}{|r - r'|} \quad (2.46)$$

La densidad de energía por electrón $\epsilon[n](r)$ en un punto dado r se especifica completamente a través del hueco XC promedio $n_{XC}(r, r')$. A continuación se plantean algunas de las aproximaciones usadas en DFT.

2.4.9.1. Aproximación de Densidad de Espín Local(LSDA)

La madre de todas las aproximaciones es la aproximación de densidad de espín local (por sus siglas en inglés, LSD) de Kohn y Sham [58].

$$E_{xc}^{LSD}[n \uparrow, n \downarrow] = \int dr n(r) \epsilon_{xc}^{unif}(n \uparrow(r), n \downarrow(r)) \quad (2.47)$$

donde $E_{xc}^{LSD} [n \uparrow, n \downarrow]$ es la energía de intercambio-correlación por partícula de un gas de electrones con densidades de espines uniforme.

La ecuación (2.47) es exacta para las densidades de espín que varían lentamente en el espacio. La aproximación también predice que la energía total de una colección de densidades bien separadas es la suma de las energías separadas. Las fallas en la consistencia del tamaño pueden plantear problemas para ciertos métodos químicos cuánticos.

Este método demostró ser una aproximación sorprendentemente precisa para sólidos y superficies sólidas, incluidas aquellas con variaciones rápidas de densidad. Esto es una consecuencia de las propiedades exactas que este método hereda del gas de electrones uniforme, un posible sistema de muchos electrones con un potencial externo $v(r)$ [58].

2.4.9.2. Aproximación Local de la Densidad (LDA)

La aproximación más utilizada y exitosa es la aproximación de densidad local (LDA), donde la energía de correlación de intercambio depende solo de la densidad en la coordenada donde se evalúa el funcional.

$$E_{xc} [n] = \int n(r) \epsilon_{xc} [n(r)] dr \quad (2.48)$$

donde $\epsilon_{xc} [n(r)]$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas electrónico uniforme de densidad $n(r)$. Esta cantidad se puede dividir en dos partes:

$$\epsilon_{xc} [n(r)] = \epsilon_x [n(r)] + \epsilon_c [n(r)] \quad (2.49)$$

El término de intercambio, $\epsilon_x [n(r)]$, el cual representa la energía de intercambio de un electrón en un gas de electrones uniforme de una densidad particular, fue originalmente derivada por Bloch en 1929.

$$\epsilon_x [n(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.50)$$

La parte de correlación no puede derivarse analíticamente, pero puede calcularse numéricamente mediante simulaciones de Monte Carlo.

Aunque LDA es una aproximación simple, es muy precisa para sólidos y superficies sólidas, incluidas aquellas con variaciones rápidas de densidad. Sin embargo, tiende a subestimar las energías atómicas del estado fundamental y las energías de ionización, al tiempo que sobreestima las energías de enlace.

La precisión de LDA es ciertamente insuficiente para la mayoría de las aplicaciones en química. LDA también falla en sistemas fuertemente correlacionados como fermiones pesados [44].

Otros sistemas que no funcionan usando esta aproximación:

- Interacciones de Van der Waals debido a la polarización de carga dinámica mutua de los átomos.
- Estados excitados ya que DFT es una teoría del estado fundamental.

- Procesos que no sean de Born-Oppenheimer (es decir, transiciones no radiativas entre estados electrónicos).
- Problema de auto-interacción.

2.4.9.3. Aproximación del gradiente generalizado(GGA)

Para ir más allá de la aproximación LDA es con el uso no solo de la información sobre la densidad $n(r)$ en un punto particular r sino también de la información sobre el gradiente de densidad $\nabla n(r)$ para notar la no homogeneidad de la verdadera densidad de electrones. La aproximación resultante se llama aproximación de gradiente generalizada (GGA) que se expresa como

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}[n(r), \nabla n(r)] dr \quad (2.51)$$

Para sistemas donde la densidad de carga varía lentamente, la aproximación GGA ha demostrado ser una mejora con respecto a LDA. Usando GGA se han logrado muy buenos resultados para geometrías moleculares y energías de estado fundamental.

Si bien solo hay un LDA, hay varias parametrizaciones diferentes de GGA. Algunos de estos son semi-empíricos, ya que los datos experimentales (por ejemplo, las energías de atomización) se utilizan en su derivación. Otros se encuentran completamente a partir de los primeros principios. Un funcional de uso común es el funcional PW91, debido a Perdew y Yang [59].

2.4.9.4. Funcional Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)

Las aproximaciones de gradiente generalizadas (GGA) buscan mejorar la precisión de LSD en los cálculos de estructura electrónica. Perdew y Wang desarrollaron una aproximación GGA basada en el corte en el espacio real de los componentes falsos de largo alcance de la expansión de gradiente de segundo orden para el hueco de correlación de intercambio.

Se ha encontrado que este funcional funciona bien en pruebas numéricas para una variedad de sistemas como lo son: Las energías totales de 30 átomos son altamente precisas, las energías de ionización y las entidades electrónicas se mejoran en un sentido estadístico, se encuentran energías de atomización precisas para siete moléculas de hidrocarburos, para los átomos y las moléculas, existe una cancelación de error entre los funcionales de densidad para el intercambio y la correlación, la subestimación de LSD de las constantes de la red de Li y Na mejoran en un 34% y se restaura el estado fundamental magnético del Fe sólido, finalmente la función de trabajo, la energía de superficie y la energía de curvatura de una superficie metálica se reducen ligeramente en comparación con LSD [59].

2.4.9.5. Comparación entre aproximaciones GGA y PBE

Para los sólidos, LDA generalmente está sobrecargado, mientras que GGA lo contrario. La precisión de LDA no es lo suficientemente buena para la química. GGA mejora significativamente sobre LDA para moléculas.

$$E_b = E(\text{moléculas}) - \sum_i E_i^{\text{atomo}} \quad (2.52)$$

LDA subestima la energía XC para sistemas con densidades que varían rápidamente, especialmente para átomos. GGA corrige LDA y mejora la energía total de los átomos más que la de las moléculas y, por lo tanto, la energía de enlace aumenta.

Se construyen diferentes GGA para satisfacer diferentes condiciones y, por lo tanto, pueden funcionar mejor o peor para un sistema dado. No hay un solo GGA que sea universalmente mejor que otros para todos los problemas.

Estas aproximaciones son usadas en los cálculos presentados posteriormente. A continuación se da una breve explicación teórica sobre los cálculos a presentar.

2.5. Cálculos con DFT

2.5.1. Estructura de bandas

Todo sólido contiene electrones y es importante saber cómo responden los electrones a un campo eléctrico aplicado. Los electrones en los cristales están repartidos en **bandas de energía** separadas por regiones de energía en las que no existen orbitales electrónicos ondulatorios, a estas regiones no permitidas se les conoce como **bandas prohibidas** y son el resultado de la interacción de las ondas de los electrones de conducción con los núcleos iónicos del cristal.

Los materiales se comportan como un aislante si las bandas permitidas de energía están llenas o vacías y se comporta como un metal si una o más bandas están parcialmente llenas y, finalmente, se comporta como un semiconductor si una o dos bandas están ligeramente llenas o vacías. Para una mejor comprensión de estos conceptos se debe ampliar el modelo de electrones libres para tener en cuenta la red periódica del sólido.

En el modelo de electrones libres los valores de energía permitidos están distribuidos en una forma continua desde cero hasta infinito.

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.53)$$

y en el caso de condiciones iniciales periódicas en un cubo de arista L

$$k_x, k_y, k_z = 0; \quad \pm \frac{2\pi}{L}; \quad \pm \frac{4\pi}{L}; \quad \dots \quad (2.54)$$

Las funciones de onda de los electrones libres son de la forma

$$\psi_k(r) = e^{(ik \cdot r)} \quad (2.55)$$

La estructura de bandas puede explicarse mediante el modelo de electrones casi libres en el que se tratan los electrones en las bandas como si estuviesen débilmente perturbados por el potencial periódico de los núcleos iónicos. Este modelo explica de manera muy amplia el comportamiento de los electrones en los metales.

La reflexión de Bragg de las ondas de los electrones, la cual es una característica de las ondas en los sólidos, es la causa de las bandas prohibidas de energía [60].

2.5.2. Densidad de estados

La energía de una colección de osciladores de frecuencias $w_{k,p}$ en equilibrio térmico es:

$$U = \sum_k \sum_p \frac{\hbar w_{k,p}}{\exp(\hbar w_{k,p}/\tau) - 1} \quad (2.56)$$

Supongamos que el cristal tiene $D_\lambda(\omega) d\omega$ modos de una polarización determinada en el intervalo de frecuencias ω a $\omega + \omega d\omega$. De modo que la energía resulta:

$$U = \sum_\lambda \int d\omega D_\lambda(\omega) \frac{x^2 \exp - x}{(e^x - 1)^2} \quad (2.57)$$

se encuentra la capacidad térmica de la red derivando respecto a la temperatura. Sean $x = \hbar\omega/\tau = \hbar\omega/k_B T$ entonces $\partial U/\partial T$ da:

$$C_{lat} = k_B \sum_\lambda d\omega D_\lambda(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (2.58)$$

Donde el principal desafío es encontrar $D(\omega)$ que corresponde al número de modos por unidad de intervalo de frecuencia, a esta función se le conoce como **densidad de estados**.

Para calcular esta densidad de estados se mide la relación de dispersión ω en función de K en direcciones específicas del cristal mediante dispersión inelástica de neutrones y posteriormente se hace un ajuste analítico teórico para dar la relación de dispersión en una dirección general a partir de la cual se puede calcular $D(\omega)$ [60]. En esta sección se abarcará de manera general la parte teórica de los cálculos realizados en la sección de resultados.

2.5.3. Dispersión de fonones

Para modelar el comportamiento de los fonones, se suponen a los materiales como arreglos periódicos de átomos o moléculas. La energía de una vibración de la red está cuantizada donde al cuanto de energía se le denomina fonón el cual es análogo al fotón de la onda electromagnética. Las ondas elásticas en los cristales están formadas por fonones. La energía de un modo elástico de frecuencia angular ω es

$$\epsilon = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (2.59)$$

cuando el modo es ocupado por n fonones. El término $\frac{1}{2}\hbar\omega$ es la energía del punto cero del modo, el cual se produce tanto para los fonones como para los fotones.

Cuando uno de los átomos es desplazado de su posición de equilibrio, se desata una onda o un fonón, que se propaga por el material. Los materiales están llenos de fonones de diferentes frecuencias los cuales viajan en diferentes direcciones. A diferencia de los fotones, los fonones se superponen creando patrones complejos. Los cristales tienen similitudes con los arreglos de átomos que se modelan comúnmente, por esta razón, el comportamiento de los fonones es muy útil cuando se habla de las propiedades acústicas o térmicas.

Cabe mencionar que los fonones están clasificados como cuasipartículas, la diferencia es que, una partícula puede existir por sí misma y una cuasipartícula no. Por ejemplo, existen los electrones libres, pero los fonones solamente se presentan como una manifestación colectiva de la materia ya que se necesita de un medio que se excite para poder existir.

Ahora bien, el sonido no es lo único que se propaga en los materiales en forma de vibraciones, de igual manera lo hace el calor. Las vibraciones de baja frecuencia producen sonido, mientras las de alta frecuencia producen calor. Debido a esto se hace una clasificación importante: fonones acústicos y fonones ópticos.

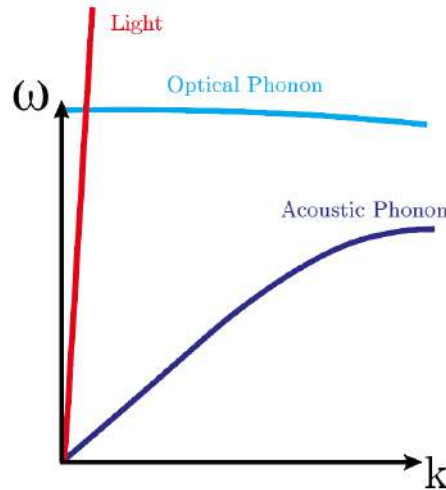


Figura 2.12: Clasificación de los fonones acústicos y ópticos.

Los fonones son una herramienta bastante útil para la descripción, el estudio y el control de los materiales que se utilizan actualmente en innovaciones tecnológicas.

Una vez definida la parte fundamental teórica, a continuación, en el capítulo 3, se hace mención de los objetivos generales y específicos de la investigación así como el planteamiento de la hipótesis del presente trabajo.

Hipótesis y Objetivos

3.1. Descripción del problema

En la actualidad, realizar un estudio a nivel nano escala de las aleaciones tipo Heusler completas resulta desafiante debido a que las interacciones interatómicas e intermoleculares sigue siendo un problema abierto en la física de materiales ya que la mecánica cuántica de muchos cuerpos se vuelve un problema imposible cuando aumenta el número de partículas y una manera de estudiarlo es usando DFT. Estos procedimientos requieren una gran capacidad de súper cómputo y software especializado que se basa en códigos de primeros principios, lo cual representa una gran limitante.

3.2. Justificación

Tener un estudio completo de la estructura electrónica y magnética de estos compuestos es de suma importancia ya que son materiales que son candidatos a utilizarse en dispositivos que presentan la propiedad de magnetorresistencia gigante (GMR) u otras aplicaciones de ingeniería, lo cual puede dar pie a nueva tecnología en almacenamiento de datos, donde el espín del electrón es explotado para alcanzar mayores reducciones en tamaño y un mejor desempeño en su funcionamiento. Existen diversas aplicaciones de las aleaciones Heusler como se muestra en la siguiente figura.



Figura 3.1: Posibles aplicaciones de las aleaciones Heusler.

- **GMR:** Los ferromagnetos semimetálicos están 100 % polarizados y permiten el transporte de un solo transportador de espín a través de la interfaz hacia un material no polarizado. Dado que la magnetorresistencia de túnel (TMR) y la magnetorresistencia gigante (GMR) son muy sensibles a la polarización de espín de los electrodos magnéticos que implican una polarización de espín 100 %, al menos uno de los electrodos aumentaría drásticamente el efecto GMR y TMR de dispositivos relevantes. La predicción teórica de 100 % de polarización de espín se da en materiales como los Heusler [61].
- **Termoeléctricos:** La tecnología termoeléctrica de estado sólido ofrece una solución prometedora para convertir el calor residual en energía eléctrica que puede ser utilizada. Se ha demostrado una perspectiva realista de módulos termoeléctricos de alta temperatura basados en aleaciones semi Heusler con bajo costo, excelente robustez mecánica y estabilidad [62].
- **Aislantes topológicos:** Los aislantes topológicos son materiales electrónicos que tienen un espacio de banda masivo como un aislante ordinario, pero tienen estados conductores protegidos en su borde o superficie. Estos estados son posibles debido a la combinación de interacciones de espín-órbita. En los últimos años ha habido un creciente interés en una clase de aleaciones ternarias, los Heuslers y Half-Heuslers para estas aplicaciones [63].
- **Super-conductores:** Los compuestos Heusler, debido a la riqueza de sus propiedades físicas, es una de las familias intermetálicas más interesantes conocidas. En esta clase de materiales se ha encontrado una amplia variedad de propiedades de transporte magnético y eléctrico. Se han encontrado propiedades de transporte, incluido el ordenamiento magnético. Además, se ha descubierto que varias fases de Heusler tienen un estado fundamental superconductor [64].
- **Semi-conductores:** Una clase especial de materiales incorporó los llamados semiconductores

sin espacios. Estos materiales son de especial interés ya que la movilidad de los portadores es considerablemente mayor que la de los semiconductores habituales. Se han empleado cálculos de estructura electrónica ab-initio para buscar semiconductores sin separación de espín entre los compuestos de Heusler inversos [65].

- **Fermiones pesados:** Entre los compuestos de semi Heusler, los compuestos que contienen tierras raras tienen un papel especial. Pertenecen a la gran clase de los llamados compuestos REME, una clase de compuestos con una gran variedad estructural y diferentes propiedades interesantes como sistemas de fermiones pesados, comportamiento de electrones pesados y comportamiento semimetálico en algunos compuestos [49].
- **Efecto de memoria de forma:** Existen materiales, llamados de memoria de forma, que pueden recuperarse de una gran deformación cuando se calientan por encima de una determinada temperatura. La deformación puede ser de cualquier tipo (tensión, flexión, compresión, etc.) y se pueden recuperar tensiones de hasta el 10% [66].

Para sus posibles aplicaciones en dispositivos y avances tecnológicos, es necesario primero estudiar las propiedades electrónicas, vibracionales y magnéticas desde un enfoque físico y de ciencia de materiales y analizar su comportamiento al presentarse factores externos. Al hacer simulación de materiales se presenta una gran ventaja sobre un análisis convencional de laboratorio, esto es que reducen los gastos para pruebas en materiales físicos, es decir, usando la física computacional se pueden estudiar este tipo de compuestos evitando el desgaste del material y gastos de instrumentación de laboratorio.

En la actualidad se deben de encontrar una variedad de nuevos materiales para satisfacer diferentes demandas y contribuir a nuestra evolución tecnológica. La busca de estos materiales es de suma importancia, para esto, es necesario un estudio profundo de las propiedades que los caracterizan y su comportamiento usando física computacional.

3.3. Hipótesis

Con los resultados del estudio de estructura electrónica de las aleaciones Heusler completas de base cobalto se demostrará que poseen propiedades semi-metálicas al presentar una polarización del 100% en el nivel de fermi en en análisis de densidad de estados y estructura de bandas. De igual manera, se podrá entender la magnetización y energía de intercambio magnético. Finalmente se podrá demostrar que se cumple con la regla de Slater-Pauling para estimar sus momentos magnéticos.

3.4. Objetivo

Realizar cálculos computacionales de primeros principios a las aleaciones Heusler completas para conocer y analizar sus propiedades electrónicas, magnéticas y vibracionales.

3.4.1. Objetivos específicos

1. Optimizar geoméricamente las aleaciones Heusler de base cobalto usando las aproximaciones PBE y GGA para calcular sus propiedades electrónicas, magnéticas y vibracionales.
2. Calcular la densidad de estados electrónicos y estructura de bandas usando las aproximaciones PBE y GGA para poder hacer un análisis de su comportamiento.
3. Calcular la dispersión de fonones de los compuestos Heusler completos de base cobalto para estudiar las propiedades vibracionales de la red.
4. Calcular el parámetro de acoplamiento de intercambio J y obtener el momento magnético de cada material para conocer su estado magnético estable y estudiar sus propiedades magnéticas.
5. Comparar los resultados de los cálculos de estructura electrónica obtenidos con la aproximación PBE y la aproximación GGA con el fin de saber qué aproximación fue la más adecuada.
6. Comparar los cambios en las propiedades al sustituir el átomo Y y Z en la aleación Heusler completa (Co_2YZ) con el fin de analizar en qué influye qué tipo de átomo usar.
7. Analizar los resultados de los cálculos de estructura electrónica, magnética y dispersión de fonones para saber si los materiales presentan las propiedades requeridas para sus posibles aplicaciones en espintrónica.

El siguiente capítulo contiene la discusión de métodos y materiales computacionales que fueron utilizados para la elaboración del trabajo.

Metodología

En esta sección se describe de una manera más detallada los pasos a seguir durante la realización de los cálculos computacionales para la obtención de resultados.

4.1. Planteamiento General

Los cálculos fueron realizados en el Clúster de cómputo de alto rendimiento del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) unidad Monterrey como recurso externo.

La siguiente figura expone de manera gráfica el planteamiento general con el que se aborda la problemática que sustenta la elaboración del presente trabajo:

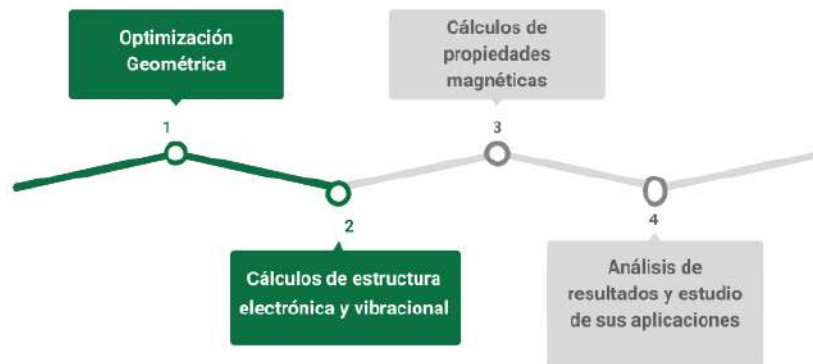


Figura 4.1: Planteamiento general de la Tesis.

Como se muestra en la Figura 4.1, la metodología propuesta consta de cuatro pasos:

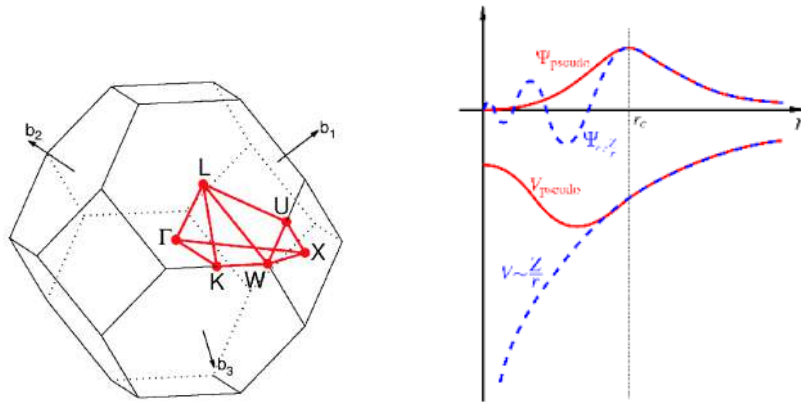
1. Se realiza la optimización geométrica completa de los materiales empleando el paquete de simulación Vienna Ab Initio (por sus siglas en inglés VASP) [67, 68, 69, 70] y haciendo uso de la aproximación de gradiente generalizada (por sus siglas en inglés GGA) y Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [71].
2. Se calculan las propiedades electrónicas de las aleaciones: Estructura de bandas, densidad de estados y densidad de carga, usando el paquete VASP bajo las aproximaciones GGA y PBE. De igual manera, se calculan las propiedades vibracionales de la red de los compuestos haciendo uso del paquete de código abierto para cálculos de fonones a niveles armónicos y cuasi-armónicos (Phonopy) [72].
3. Se determinan las propiedades magnéticas: Acoplamientos de intercambio, magnetización y obtención de la temperatura de Curie. Se calculan los acoplamientos de intercambio haciendo uso del código para calcular propiedades de estado sólido Spin Polarized Relativistic Korringa Kohn Rostoker (SPR-KKR) [73].
4. Se analizan los resultados y su factibilidad para sus posibles aplicaciones en el desarrollo de nuevas tecnologías y en ingeniería de materiales.

4.2. Optimización Geométrica

Una herramienta teórica común utilizada para determinar la estructura molecular es la optimización geométrica lo que permite minimizar la energía total con respecto al volumen. Con esto se conoce el parámetro de red óptimo para las aleaciones, el cual es el usado para cada uno de los cálculos en la sección de resultados y depende de la aproximación usada.

Como se menciona anteriormente, la optimización geométrica completa de los materiales se realiza empleando el paquete de simulación VASP comparando la aproximación GGA y PBE. En el caso de GGA se corrige parcialmente el problema de sobreentrelazamiento y, por lo tanto, mejora las predicciones para el volumen de equilibrio [74].

Para obtener el parámetro de red óptimo se tiene que lograr la convergencia de energía de corte y de los puntos k. La energía de corte hace referencia al radio de corte de la energía cinética para las funciones de onda, y los puntos k indican el tamaño de la rejilla o malla creada en la primera zona de Brillouin.



(a) Primera zona de Brillouin de una red cúbica centrada en las caras (FCC) y los puntos de alta simetría [75].

(b) Comparación de una función de onda real y un potencial Coloumbiano real (líneas punteadas azules) con una pseudo función de onda y un pseudopotencial (líneas rojas). La función de onda real y pseudo y los potenciales coinciden en un cierto radio de corte representado por r_c .

Figura 4.2: Representación de la primera zona de Brillouin en una estructura FCC (a) y del pseudopotencial (b).

En la siguiente figura se presenta una representación esquemática del proceso de la obtención del parámetro de red óptimo.



Figura 4.3: Pasos llevados a cabo para la optimización geométrica de cada una de las aleaciones.

A continuación se muestran las gráficas de convergencia de puntos k y de energía de corte y la gráfica del ajuste de Birch-Murnaghan para cada una de las aleaciones comparando tres aproximaciones usadas.

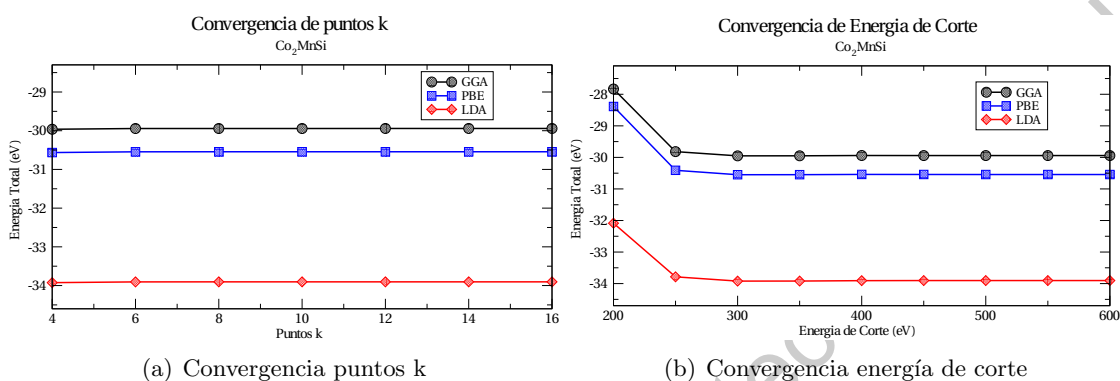


Figura 4.4: Cálculos de convergencia de puntos k y energía de corte para el Co_2MnSi con aproximación GGA, PBE y LDA.

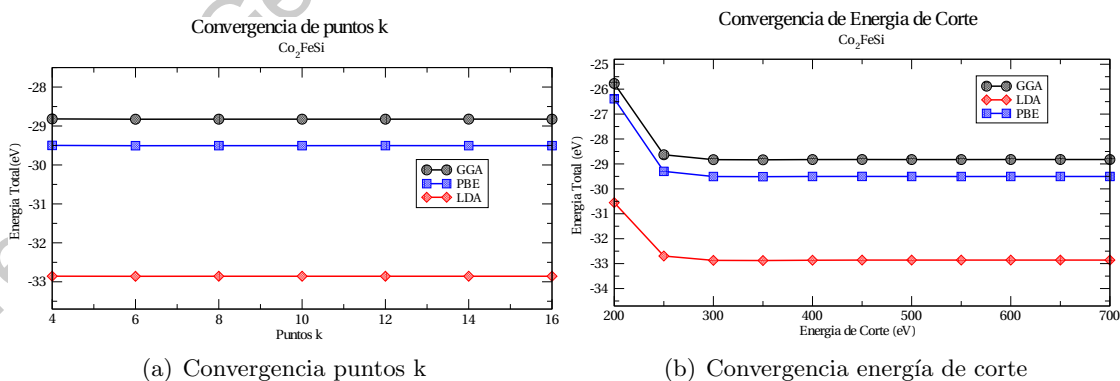


Figura 4.5: Cálculos de convergencia de puntos k y energía de corte para el Co_2FeSi con aproximación GGA, PBE y LDA.

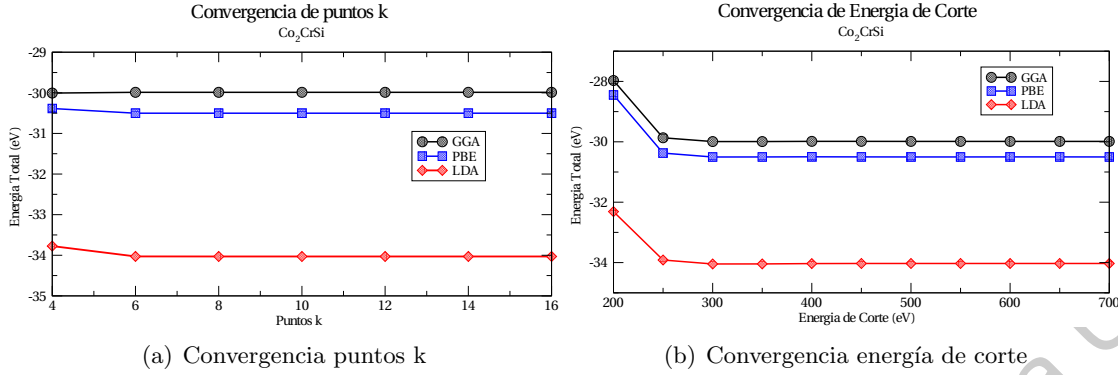


Figura 4.6: Cálculos de convergencia de puntos k y energía de corte para el Co_2CrSi con aproximación GGA, PBE y LDA.

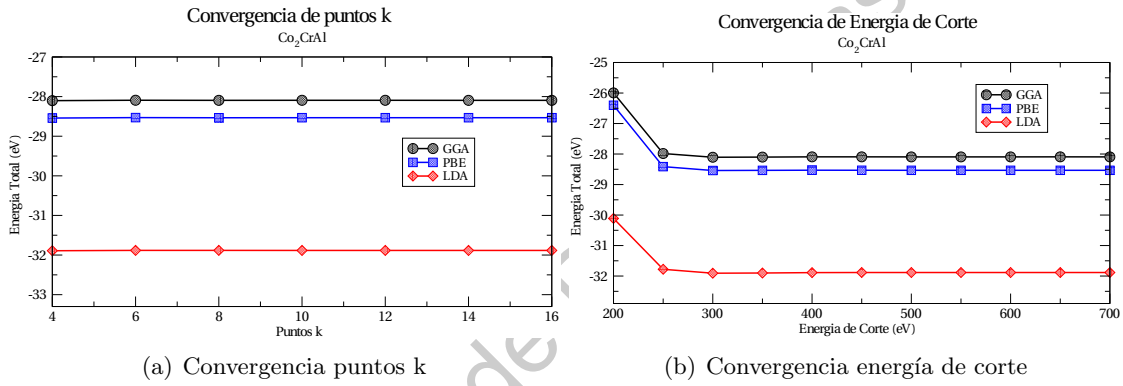


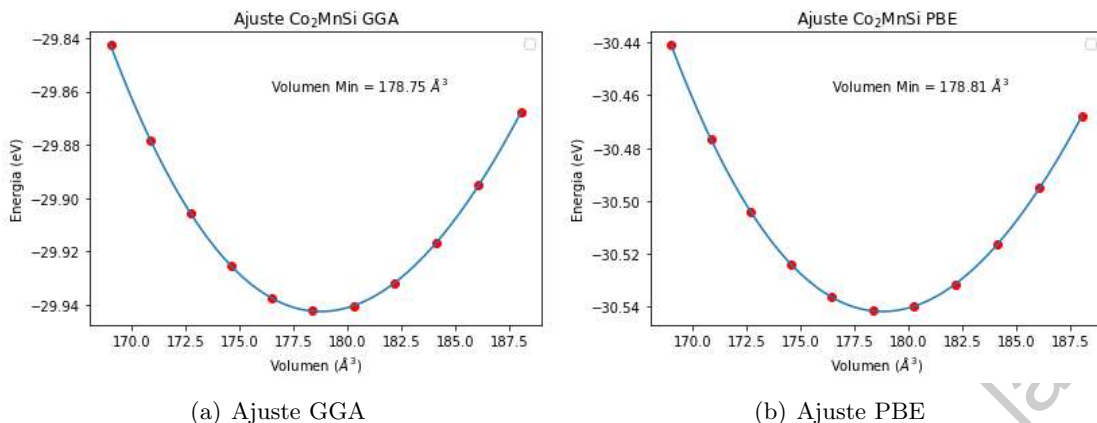
Figura 4.7: Cálculos de convergencia de puntos k y energía de corte para el Co_2CrAl con aproximación GGA, PBE y LDA.

Para las aleaciones anteriores se usa una malla de $6 \times 6 \times 6$ y una energía de corte de 400 eV. Estos datos son los que se usan para correr el cálculo de parámetro de red.

En los cálculos de optimización, el código calcula la energía de un sistema para diferentes valores de volumen. La ecuación que se ajusta a esos valores es la ecuación de estado de Birch-Murnaghan (B-M) (4.1) que muestra una relación entre el volumen de un cuerpo y la presión a la que está sometido. Esta ecuación calcula el volumen que minimiza la energía del sistema (la energía es función del volumen), donde B_0 es el módulo de volumen ($B_0 = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V}$) y B_0' su derivada.

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0} \left[\frac{1}{(B_0' - 1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{(B_0' - 1)} \quad (4.1)$$

A continuación se muestra el ajuste de la ecuación de estado anterior para cada una de las aleaciones usando la aproximación GGA y PBE y se presenta una tabla mostrando los valores obtenidos del parámetro de red.



(a) Ajuste GGA

(b) Ajuste PBE

Figura 4.8: Ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para el Co_2MnSi .

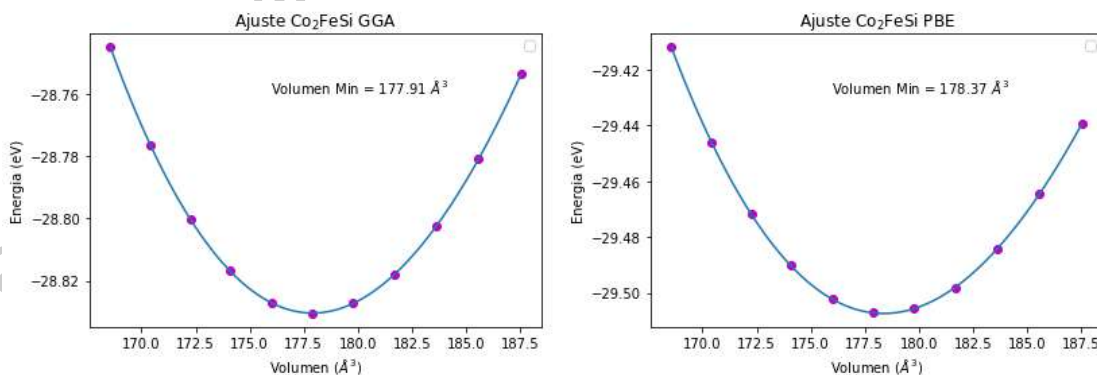
Cada una de las gráficas de ajuste tiene un volumen mínimo, sacando la raíz cúbica de este valor se obtiene nuestro parámetro de red óptimo. Se muestra a continuación una tabla comparativa de los valores obtenidos con los valores reportados en la literatura.

Tabla 4.1: Valores del parámetro de red obtenido con cada pseudopotencial para el Co_2MnSi .

Pseudopotencial	Reportado (Å) [9]	Obtenido(Å)	% Error
GGA	5.645	5.633	0.210
PBE		5.633	0.200

En la tabla notamos que el porcentaje de error con ambas aproximaciones en general es muy bajo. Se considera una buena aproximación si tiene un porcentaje de error menor al 2%. Los porcentajes de error con GGA y con PBE son de 0.21% y 0.20% respectivamente. El porcentaje de error es calculado con respecto a su valor experimental reportado en [9].

A continuación se muestran las gráficas del ajuste de la ecuación para el Co_2FeSi .



(a) Ajuste GGA

(b) Ajuste PBE

Figura 4.9: Ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para el Co_2FeSi .

Tabla 4.2: Valores del parámetro de red obtenido con cada pseudopotencial para el Co_2FeSi .

Pseudopotencial	Reportado (Å) [9]	Obtenido (Å)	% Error
GGA	5.640	5.624	0.280
PBE		5.629	0.193

El porcentaje de error con GGA y PBE es bajo dada la condición mencionada anteriormente, pero el porcentaje de error menor fue de 0.193 % con la aproximación PBE, seguido de la aproximación GGA con un porcentaje de error de 0.280 %. El porcentaje de error es calculado con respecto a su valor experimental reportado en [9].

A continuación se muestran las gráficas del ajuste de la ecuación para el Co_2CrSi .

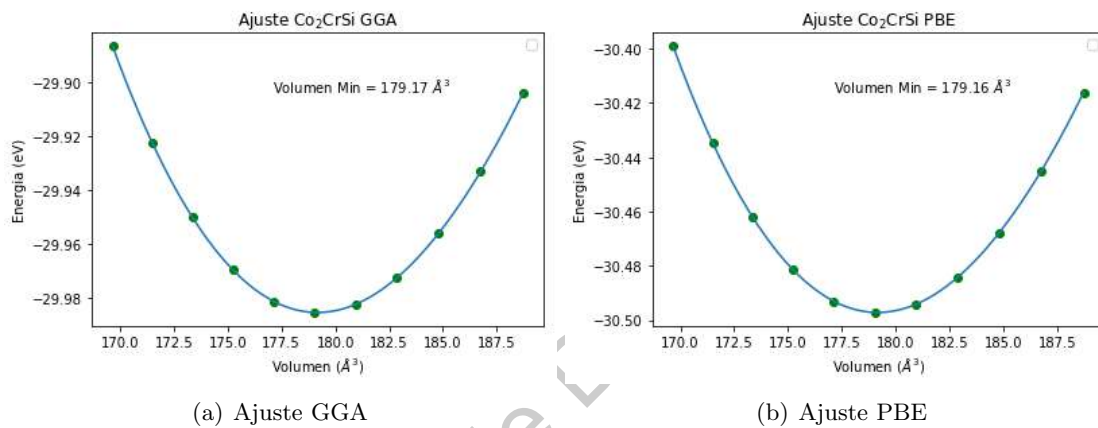


Figura 4.10: Ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para el Co_2CrSi .

Se muestra a continuación una tabla comparativa de los valores obtenidos con los valores reportados en la literatura.

Tabla 4.3: Valores del parámetro de red obtenido con cada pseudopotencial para el Co_2CrSi .

Pseudopotencial	Reportado (Å) [76]	Obtenido (Å)	% Error
GGA	5.650	5.637	0.221
PBE		5.637	0.223

Los porcentajes de error con GGA y PBE son prácticamente iguales con porcentajes de error de 0,22 %. El porcentaje de error más alto fue nuevamente con la aproximación LDA con 2,359 %. El porcentaje de error es calculado con respecto a su valor experimental reportado en [76].

A continuación se muestran las gráficas del ajuste de la ecuación para el Co_2CrAl .

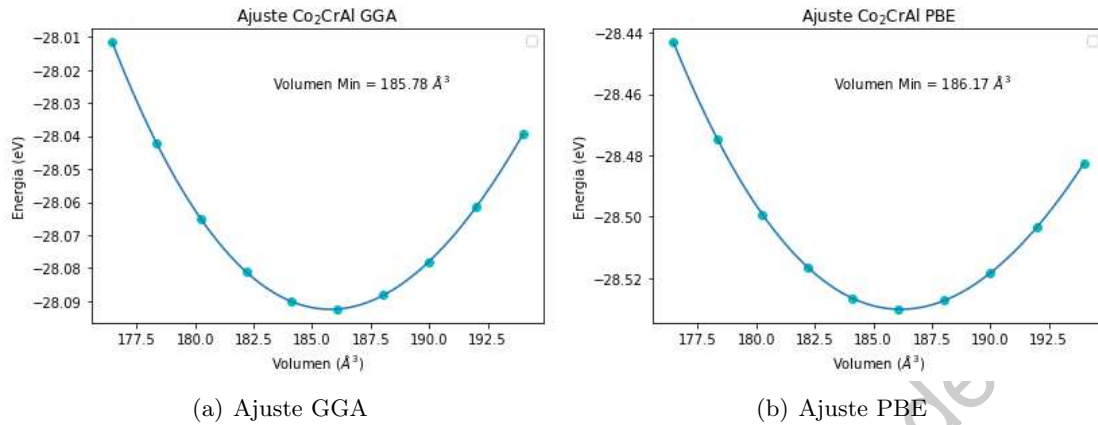


Figura 4.11: Ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para el Co_2CrAl .

Se muestra a continuación una tabla comparativa de los valores obtenidos con los valores reportados en la literatura.

Tabla 4.4: Valores del parámetro de red obtenido con cada pseudopotencial para el Co_2CrAl .

Pseudopotencial	Reportado (Å)	Obtenido (Å)	% Error
GGA	5.750	5.706	0.765
PBE		5.710	0.695

Con esta aleación, los porcentajes de error son más altos a comparación de las aleaciones anteriores, sin embargo, siguen siendo bajos, respecto a la condición de que debe ser un porcentaje de error menor a 2%. Para el caso de esta aleación el porcentaje de error más bajo fue con la aproximación PBE con 0.695%.

Con los parámetros de red obtenidos, en el siguiente capítulo se presentan los resultados de los cálculos de las propiedades electrónicas, vibracionales y magnéticas de las aleaciones Heusler. Finalmente, nuestras conclusiones se resumen en el capítulo 6. Como información adicional, en la parte final de este trabajo se encuentran los anexos con los scripts que fueron utilizados para realizar cada cálculo.

Resultados y Discusión

Con el estudio previo de la energía de corte y los puntos k para el tamaño del mallado, se obtuvieron los parámetros de cada una de las aleaciones, en este caso, se toman los de menor porcentaje de error reportados en las tablas de la sección de la metodología (tabla 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4), los cuáles se obtuvieron con las aproximaciones GGA y PBE. Después de dicho procedimiento, lo siguiente es calcular las propiedades de interés de los materiales, que en este caso son electrónicas, magnéticas y vibracionales.

En esta sección se presentan los resultados de los cálculos realizados, que incluyen: densidad de estados electrónicos, estructura de bandas, dispersión de fonones y parámetros de acoplamiento de intercambio para cada uno de los materiales propuestos.

5.1. Estructura electrónica

En este apartado del trabajo se presentan los resultados de los cálculos de estructura electrónica: densidad de estados y estructura de bandas. En cada gráfica de densidad de estados se incluyen tanto las aportaciones de los átomos con espines up (banda mayoritaria) como los de espines down (banda minoritaria). Se puede observar la contribución de cada átomo individual, cada uno denotado por un color, y las curvas negras representan la densidad de estados total del sistema.

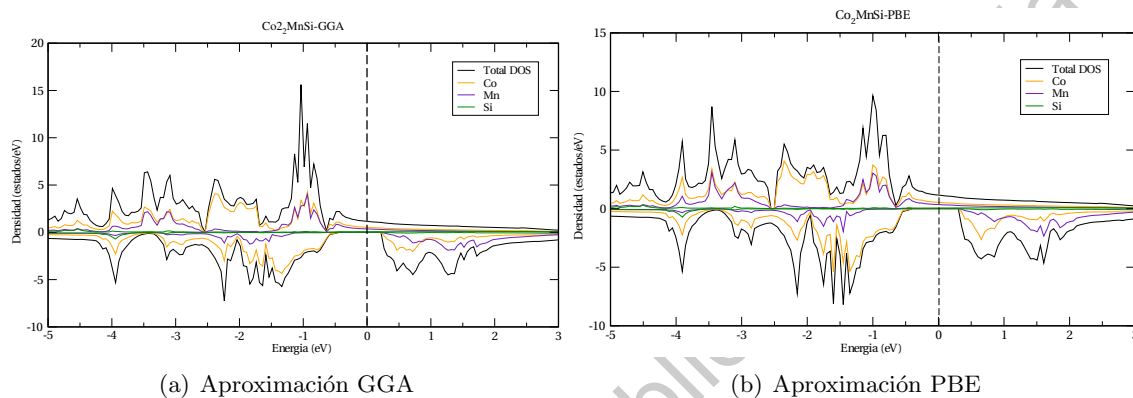


Figura 5.1: Densidad de estados para el Co_2MnSi con aproximación GGA y PBE, expresando el aporte energético de cada átomo y la densidad de estados total tanto de los espines up como espines down. Los parámetros de red usados son $a_0^{GGA} = 5,633\text{\AA}$ y $a_0^{PBE} = 5,633\text{\AA}$.

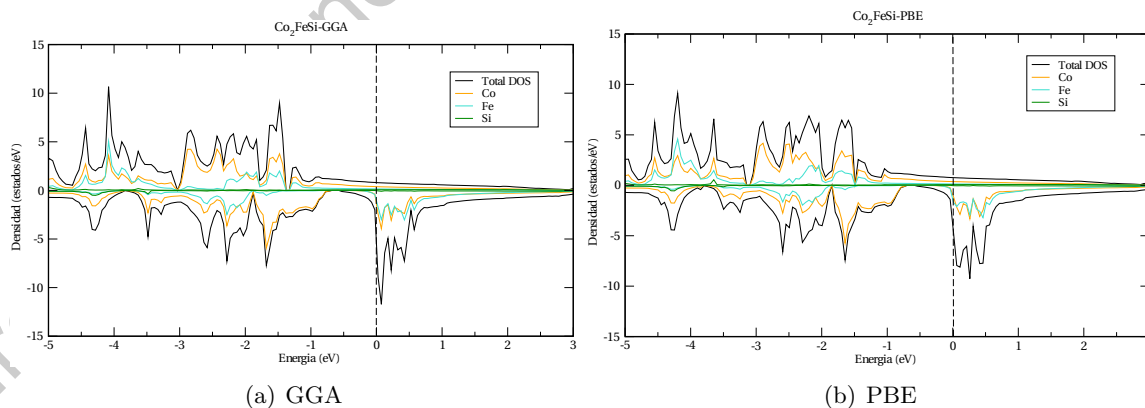


Figura 5.2: Densidad de estados para el Co_2FeSi con aproximación GGA y PBE expresando el aporte energético de cada átomo y la densidad de estados total tanto de los espines up como espines down. Los parámetros de red usados son $a_0^{GGA} = 5,624\text{\AA}$ y $a_0^{PBE} = 5,629\text{\AA}$.

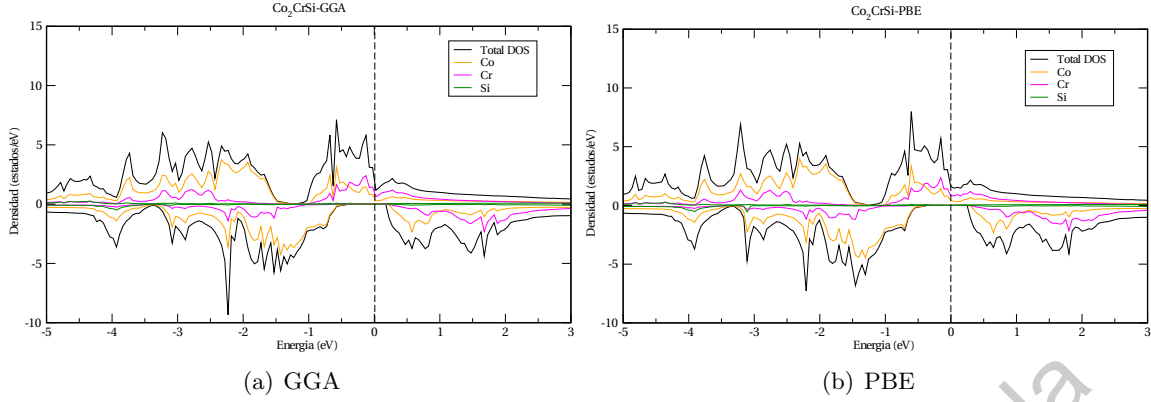


Figura 5.3: Densidad de estados para el Co_2CrSi con aproximación GGA y PBE expresando el aporte energético de cada átomo y la densidad de estados total tanto de los espines up como espines down. Los parámetros de red usados son $a_0^{GGA} = 5,6375\text{\AA}$ y $a_0^{PBE} = 5,6374\text{\AA}$.

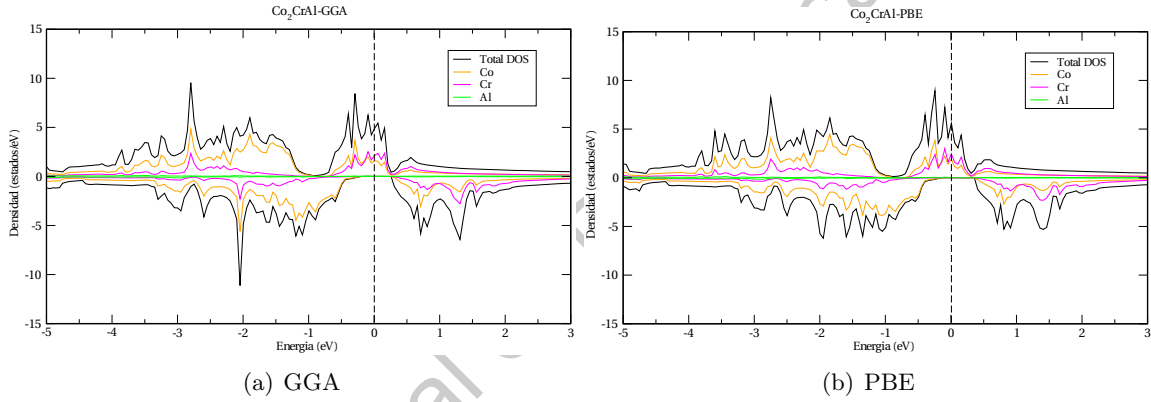


Figura 5.4: Densidad de estados para el Co_2CrAl con aproximación GGA y PBE. Los parámetros de red usados son $a_0^{GGA} = 5,7060\text{\AA}$ y $a_0^{PBE} = 5,7100\text{\AA}$.

Tanto para la aproximación GGA como PBE se puede observar que los átomos de cobalto (Co) son los que representan la mayor contribución a la densidad de estados total, los cuales están compuestos casi totalmente por los orbitales d tanto en las regiones de espines up como de espines down, seguidos por los átomos en la posición Y, los cuales son elementos de transición del grupo d. De igual manera, se puede notar que en la región de espines down, al nivel de Fermi (E_F), existe un gap, aproximadamente entre -0.75 eV y 0.0 eV para el Co_2MnSi , -0.5 eV y 0.25 eV para el Co_2FeSi , entre -0.5 eV y 0.25 eV para el Co_2CrSi y -0.25 eV y 0.25 eV para el Co_2CrAl , lo cual indica el comportamiento de un material medio-metálico.

El átomo de silicio (Si) tiene un aporte casi nulo en la densidad de estados total (orbitales s). Se puede observar que después del nivel de Fermi, los espines se polarizan y está dominados por espines down tanto en la aproximación GGA como PBE y después de este nivel no hay contribuciones de espines up. La diferencia de densidad de estados en el nivel de Fermi es un indicador de una conductancia eléctrica diferente para los espines mayoritarios y los espines minoritarios, dando como resultado una corriente de espines polarizada.

A continuación se muestran las gráficas de estructura de bandas.

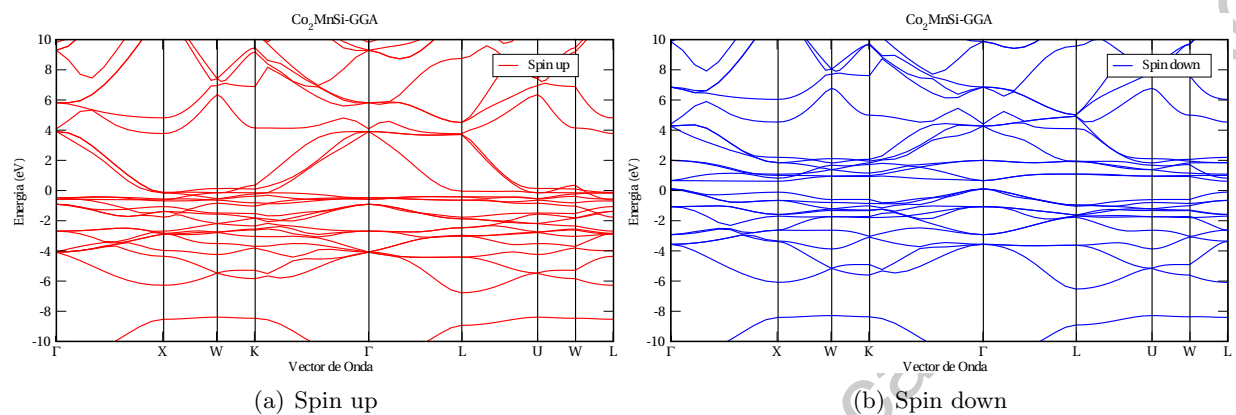


Figura 5.5: Estructura de bandas para el Co_2MnSi con aproximación GGA mostrando entrelazamiento de bandas en el canal de spin up y la presencia de un band gap directo de eV en el canal de spin down.

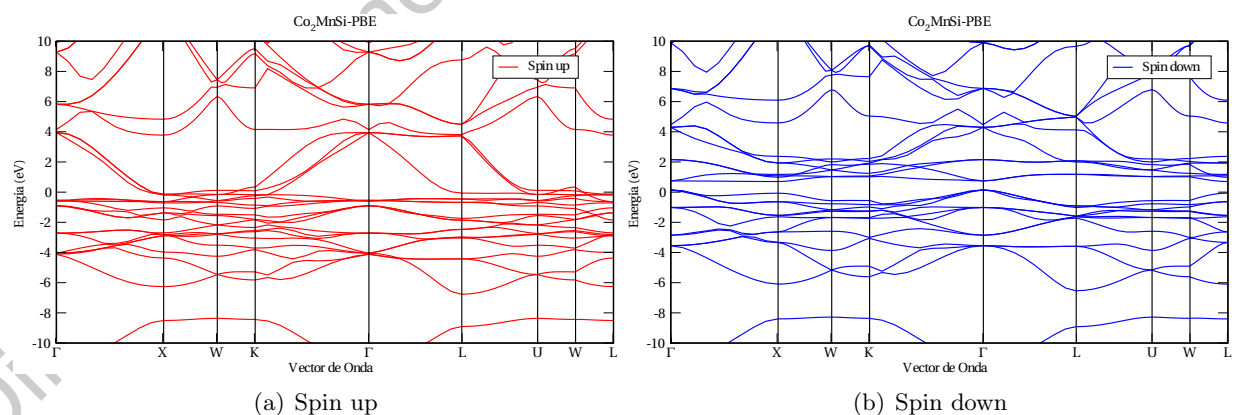


Figura 5.6: Estructura de bandas para el Co_2MnSi con aproximación PBE mostrando entrelazamiento de bandas en el canal de spin up y la presencia de un band gap directo de eV en el canal de spin down.

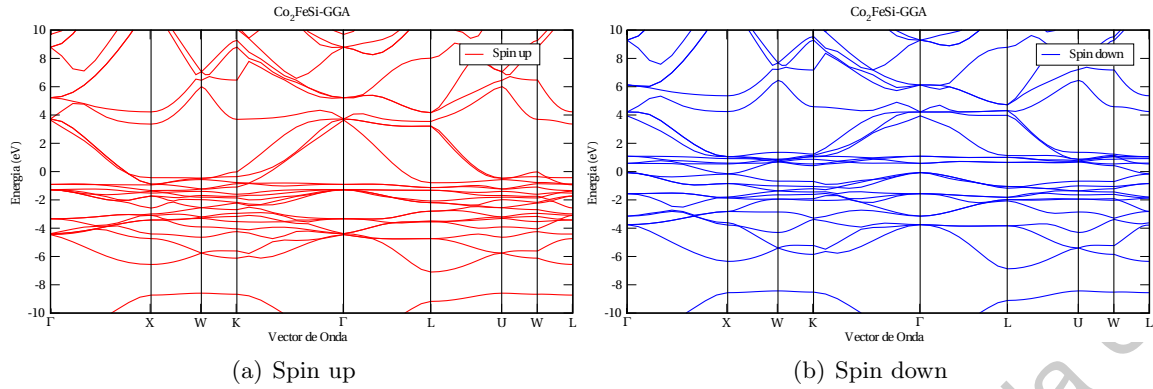


Figura 5.7: Estructura de bandas electrónica para el Co_2FeSi con aproximación GGA mostrando entrelazamiento de bandas en el canal de spin up y la presencia de un band gap directo de eV en el canal de spin down.

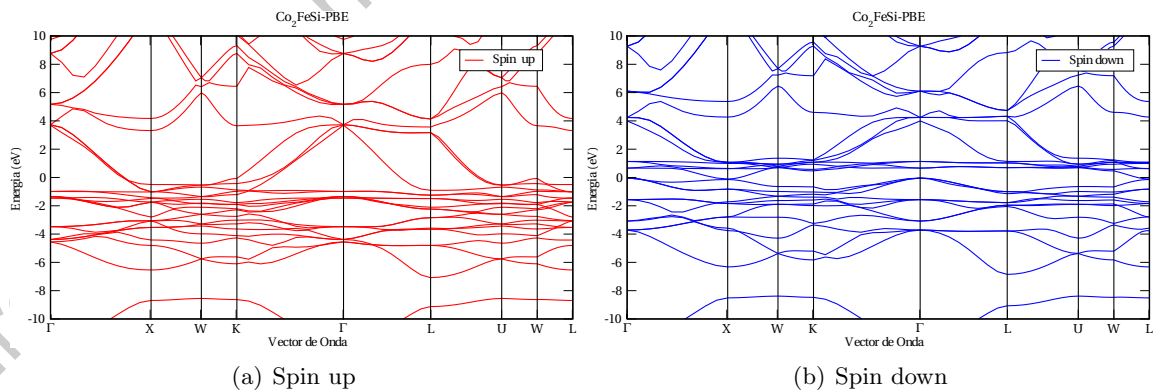


Figura 5.8: Estructura de bandas electrónica para el Co_2FeSi con aproximación PBE mostrando entrelazamiento de bandas en el canal de spin up y la presencia de un band gap directo de eV en el canal de spin down.

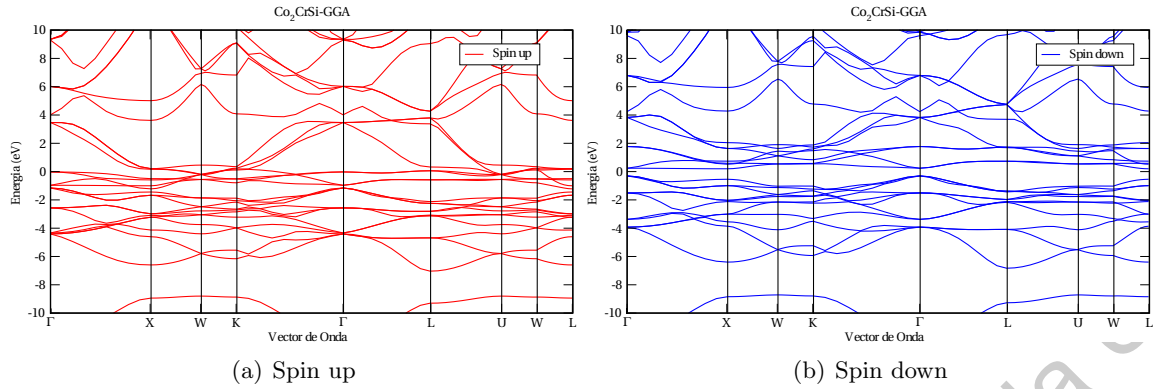


Figura 5.9: Estructura de bandas electrónica para el Co_2CrSi con aproximación GGA mostrando entrelazamiento de bandas en el canal de spin up y la presencia de un band gap directo de eV en el canal de spin down.

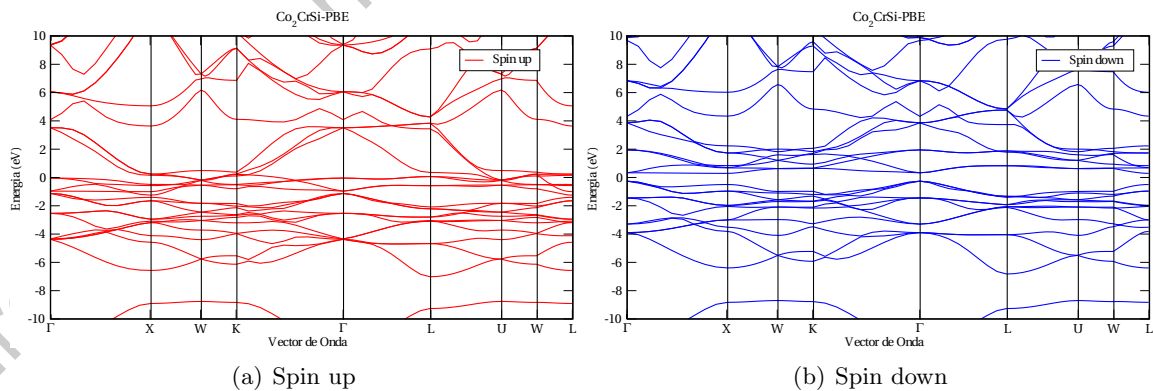


Figura 5.10: Estructura de bandas electrónica para el Co_2CrSi con aproximación PBE mostrando entrelazamiento de bandas en el canal de spin up y la presencia de un band gap directo de eV en el canal de spin down.

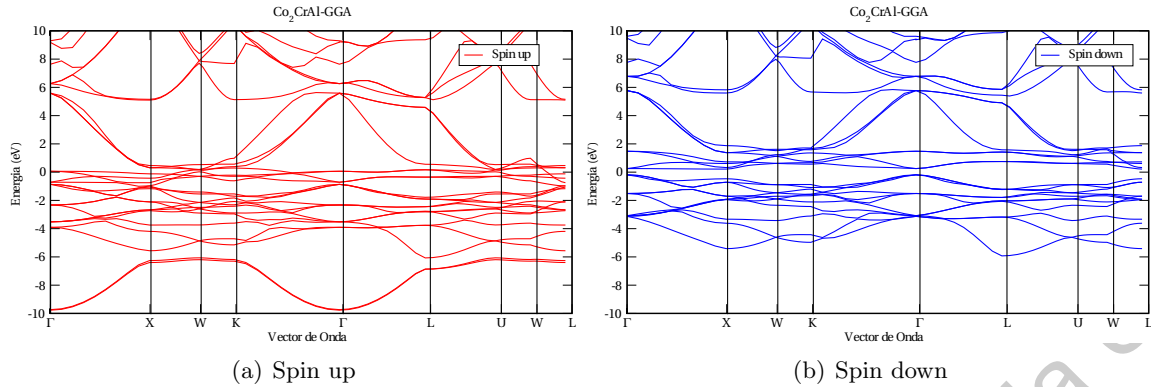


Figura 5.11: Estructura de bandas electrónica para el Co_2CrAl con aproximación GGA mostrando entrelazamiento de bandas en el canal de spin up y la presencia de un band gap directo de eV en el canal de spin down.

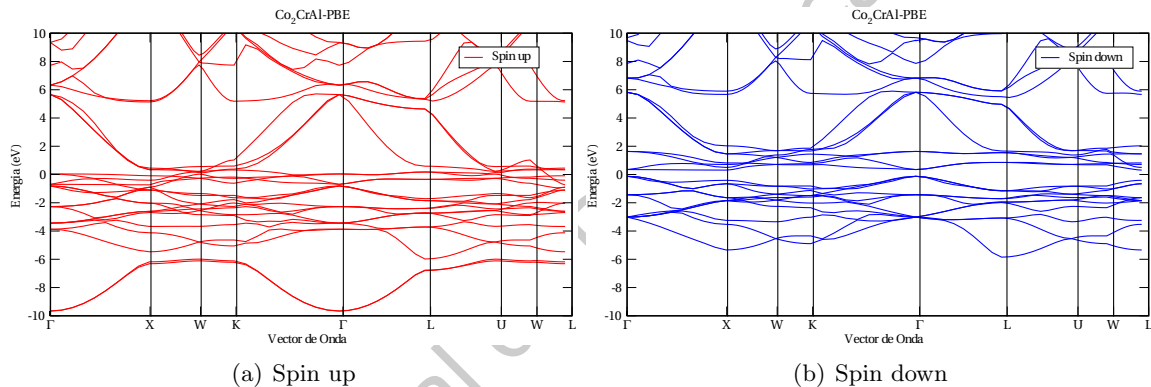


Figura 5.12: Estructura de bandas electrónica para el Co_2CrAl con aproximación PBE mostrando entrelazamiento de bandas en el canal de spin up y la presencia de un band gap directo de eV en el canal de spin down.

Las gráficas de estructura de bandas se dividen en dos regiones: espín up (color rojo) y espín down (color azul). En física de materiales, cuando hay una separación entre la banda de valencia y de conducción se le llama band gap (ancho de banda) y se clasifica en dos tipos: directo o indirecto. El estado de energía mínima en la banda de conducción y el estado de energía máxima en la banda de valencia se caracterizan por un cierto momento cristalino (vector k) en la zona de Brillouin, si los k -vectores son iguales, se denomina directo, si son diferentes, se denomina indirecta.

De las gráficas de espín up, tanto con la aproximación GGA como PBE, podemos notar que hay un entrelazamiento de bandas de valencia y de conducción, lo que quiere decir que tienen el comportamiento de un conductor. En cambio, en las gráficas de espín down se puede observar que existe un bandgap. El valor energético de este gap es el valor entre la banda más alta ocupada en la región de valencia y la banda desocupada más baja de la región de conducción. Este fenómeno de tener diferente comportamiento en diferente canal de espín es el comportamiento de un material medio

metálico como se vió en la parte teórica. El band gap es indirecto y se encuentra en el punto de simetría Γ .

En la siguiente tabla se presentan los valores del band gap obtenidos para cada material con la aproximación GGA y PBE comparando con los valores reportados en la literatura.

Tabla 5.1: Valores obtenidos del band gap para cada material comparando con los valores reportados en la literatura.

Gap de Energía E_g (eV)			
Material	Reportado	Obtenido	
		GGA	PBE
Co₂MnSi	0.798 [77]	1.180	1.164
Co₂FeSi	0.85 [78]	1.490	1.526
Co₂CrSi	0.910 [35]	1.203	—
Co₂CrAl	0.8 [79]	—	—

En la tabla anterior se puede observar que los valores de band gap obtenidos para el compuesto Co₂FeSi presentan grandes diferencias, es decir, cambia en más del 50%. Nuevamente hacemos la distinción en este compuesto ya que está altamente correlacionado y se necesita de una aproximación de LDA+U (modelo de Hubbard) para obtener mejores resultados. Para los compuestos Co₂MnSi y Co₂CrSi la diferencia no fue tan grande pero se reportaron valores un 30% más grandes. Sin embargo, el comportamiento de la estructura de bandas, como se vió anteriormente, sí presenta la conducta de un material medio metálico.

5.2. Dispersión de Fonones

El cálculo de dispersión de fonones se realizó mediante el método de desplazamientos donde las estructuras de las superceldas se crean a partir de la celda unitaria teniendo en cuenta la simetría de los cristales. Para obtener dicha supercelda con desplazamientos se hizo uso del código Phonopy. Para los cálculos de fonones, se utilizó una supercelda de 2x2x2 de la celda unitaria convencional (total de 32 átomos). Se puede encontrar el procedimiento en el Anexo C. La información de dispersión de fonones es muy útil para contabilizar la variedad de propiedades y el comportamiento de los materiales cristalinos, como las propiedades térmicas, las propiedades mecánicas, las transiciones de fase y la superconductividad.

A continuación se presentan los resultados de dispersión de fonones para cada material.

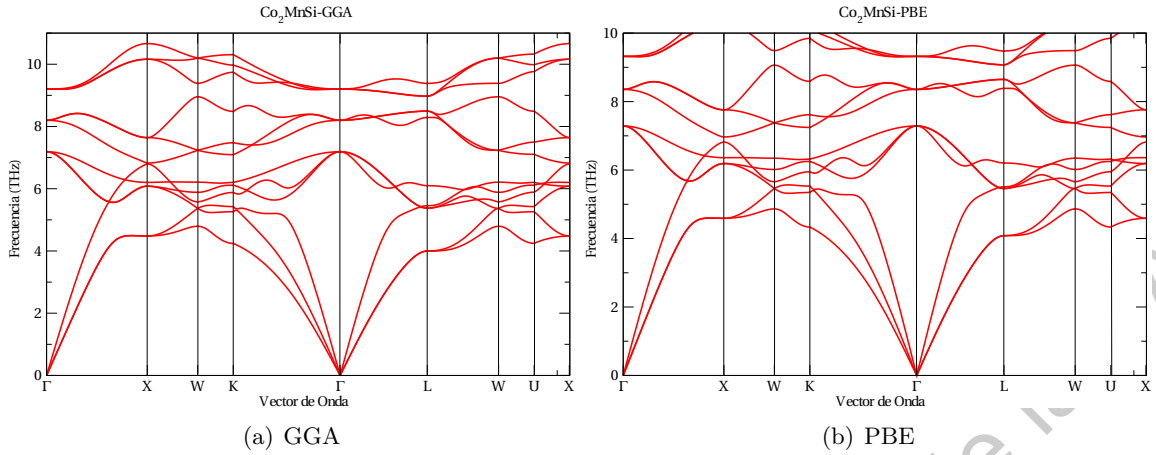


Figura 5.13: Dispersión de fonones para el Co_2MnSi con aproximación GGA y PBE.

En las gráficas anteriores se aprecian las curvas de dispersión del Co_2MnSi calculadas, exhibiendo 12 ramas características: tres ramas acústicas y nueve ramas ópticas. Siempre hay tres modos acústicos, los cuales son los de más bajas frecuencias y nos pueden hablar sobre propiedades mecánicas del material como transporte de sonido o calor y los demás son ópticos.

En ambas gráficas se puede observar que las ramas acústicas convergen al punto de simetría Γ . En equilibrio, un cristal es estable mecánicamente si su energía potencial siempre aumenta contra cualquier combinación de desplazamientos atómicos. En la aproximación armónica, esto es equivalente a la condición de que todos los fonones tienen frecuencias reales y positivas. En este caso, no se observan frecuencias imaginarias de fonones en toda la zona de Brillouin, lo que indica que la aleación es dinámicamente (mecánicamente) estable.

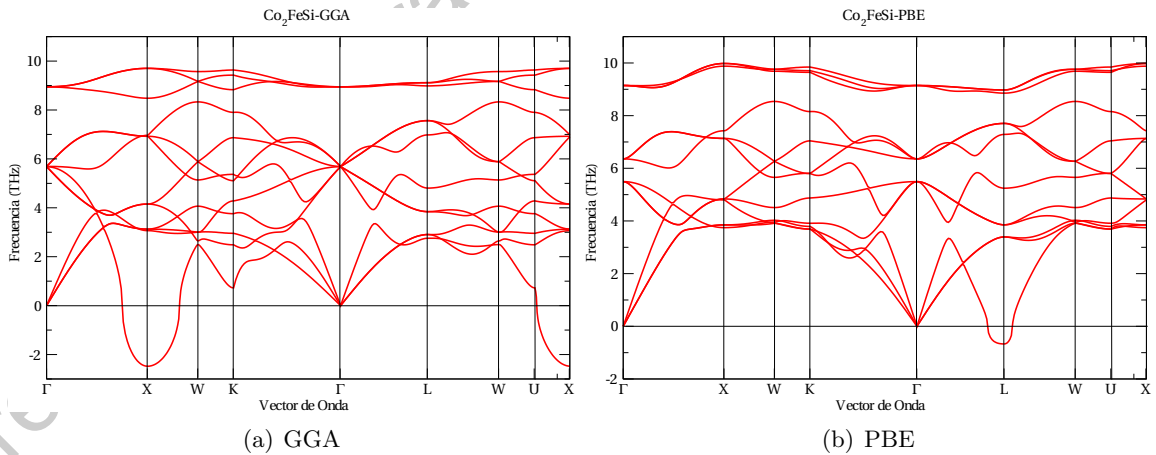


Figura 5.14: Dispersión de fonones para el Co_2FeSi con aproximación GGA y PBE.

En las gráficas anteriores se puede observar que las ramas acústicas convergen al punto de simetría Γ , sin embargo, hay puntos en los que existen frecuencias negativas. Las frecuencias nega-

tivas se encuentran en el punto de simetría X en la aproximación GGA y en el punto de simetría L con la aproximación PBE. El tener frecuencias negativas es un indicador de que el sistema es mecánicamente inestable.

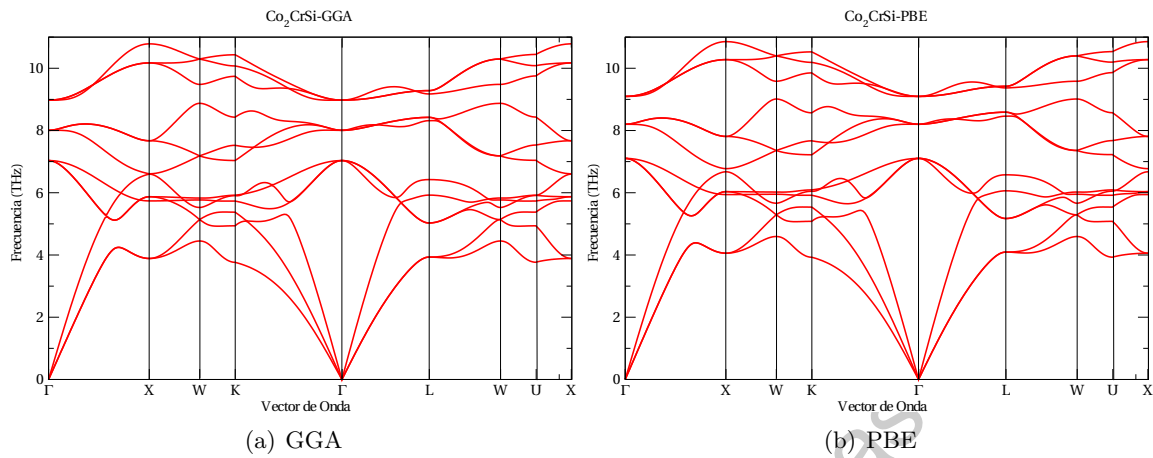


Figura 5.15: Dispersión de fonones para el Co_2CrSi con aproximación GGA y PBE.

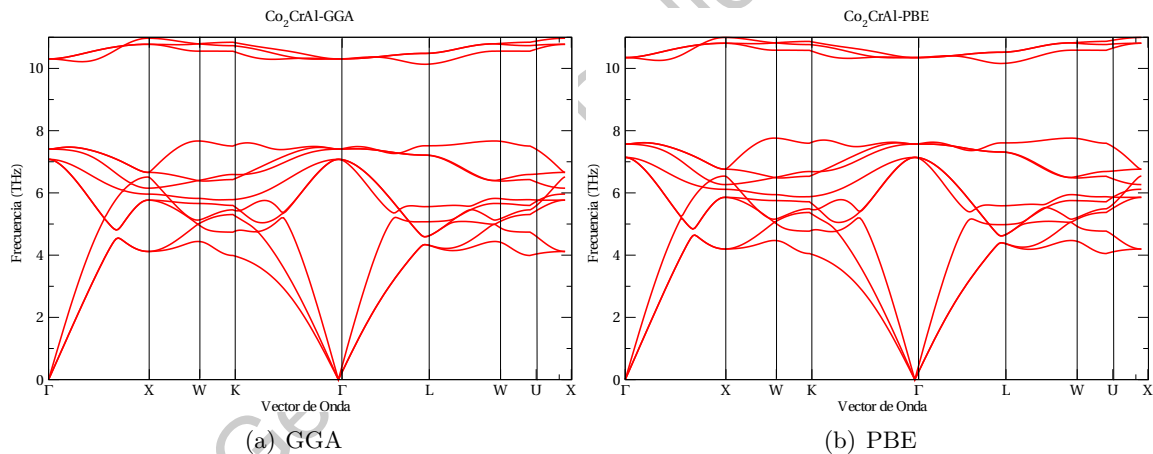


Figura 5.16: Dispersión de fonones para el Co_2CrAl con aproximación GGA y PBE.

En las gráficas anteriores se aprecian las curvas de dispersión calculadas, exhibiendo 12 ramas características: tres ramas acústicas y nueve ramas ópticas. En ambas gráficas se puede observar que las ramas acústicas convergen al punto de simetría Γ . En este caso, no se observan frecuencias negativas de fonones en toda la zona de Brillouin, lo que indica que la aleación es dinámicamente (mecánicamente) estable. A diferencia de los otros materiales, las ramas del Co_2FeSi de fonones son menos dispersivas y presenta una gran separación entre las ramas acústicas y ópticas.

En la siguiente sección se presentan los resultados de los cálculos magnéticos de las aleaciones.

5.3. Parámetro de acoplamiento de intercambio

Esta sección contiene los resultados de las propiedades magnéticas comenzando por los parámetros de acoplamiento de intercambio J_{ij} , se muestra el valor de la magnetización de cada material y se hace el cálculo con los momentos magnéticos para probar que se cumple la regla de Slater-Pauling, como se aborda en la sección de fundamentos teóricos.

Se hizo uso del método de *Spin-polarized-relativistic Korringa-Kohn-Rostoker* (SPR-KKR) para calcular los parámetros de acoplamiento de intercambio de Heisenberg J_{ij} , tal como se implementa en el paquete de programa SPR-KKR [73]. Este acoplamiento está caracterizado por el parámetro J que expresa la energía necesaria para cambiar la orientación de un momento magnético en presencia del otro. El valor de J puede ser positivo o negativo, y su signo expresa la tendencia de los momentos magnéticos a alinearse con misma dirección o de ubicarse paralelos en dirección contraria. Cuando tenemos un valor de J positivo es un material de tipo ferromagnético y cuando es menor a cero es de tipo anti-ferromagnético. A continuación se presentan los resultados para cada una de las aleaciones.

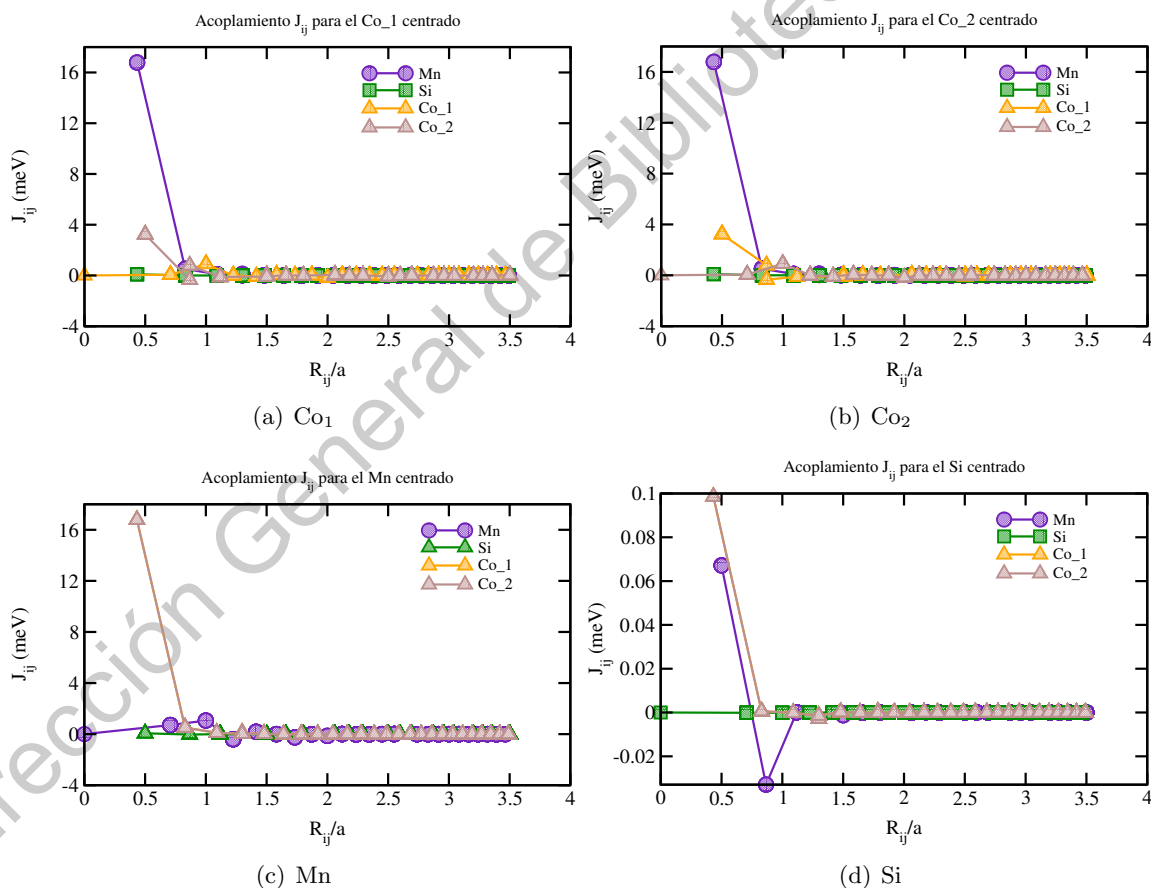


Figura 5.17: Acoplamiento de intercambio isotrópico J_{ij} para el Co_2MnSi con sus diferentes átomos centrados en función del espaciado interatómico en las unidades del parámetro de red.

Este cálculo estudia las interacciones a primeros vecinos del átomo centrado, se puede observar una gráfica para cada átomo centrado de la aleación. En las gráficas a) y b) donde los átomos de cobalto están centrados se puede observar que la interacción máxima se da con el átomo de manganeso (Mn) a una distancia entre 0.5 y 1. Es decir, la interacción Co-Mn es muy fuerte, rebasando los 16 meV. De igual manera, cuando el átomo de manganeso está centrado, su interacción más fuerte la tiene con el cobalto.

En cambio, como se puede apreciar en la gráfica c), cuando el átomo de silicio (Si) está centrado sus valores de parámetros de intercambio son muy pequeños (menores a 0.1 eV), esto pasa debido a que el cobalto y el mn son elementos metálicos de transición, mientras que el silicio es un elemento no metálico y no posee propiedades magnéticas por lo que su aporte es casi nulo. Se puede notar que únicamente en la gráfica d) cuando el átomo de silicio está centrado existen valores de J negativos y en los demás es positivo, es decir, tienen comportamiento ferromagnético.

La interacción de intercambio entre el cobalto y el sitio Y en los compuestos de Co_2YZ está conectada con la magnitud del momento magnético local de Y. En el caso de un momento magnético grande (por ejemplo, $Y = \text{Mn}, \text{Fe}$), el acoplamiento de intercambio es más fuerte para las subredes Co-Y, mientras que en el caso de un momento pequeño, el acoplamiento entre las subredes Co-Co dominan.

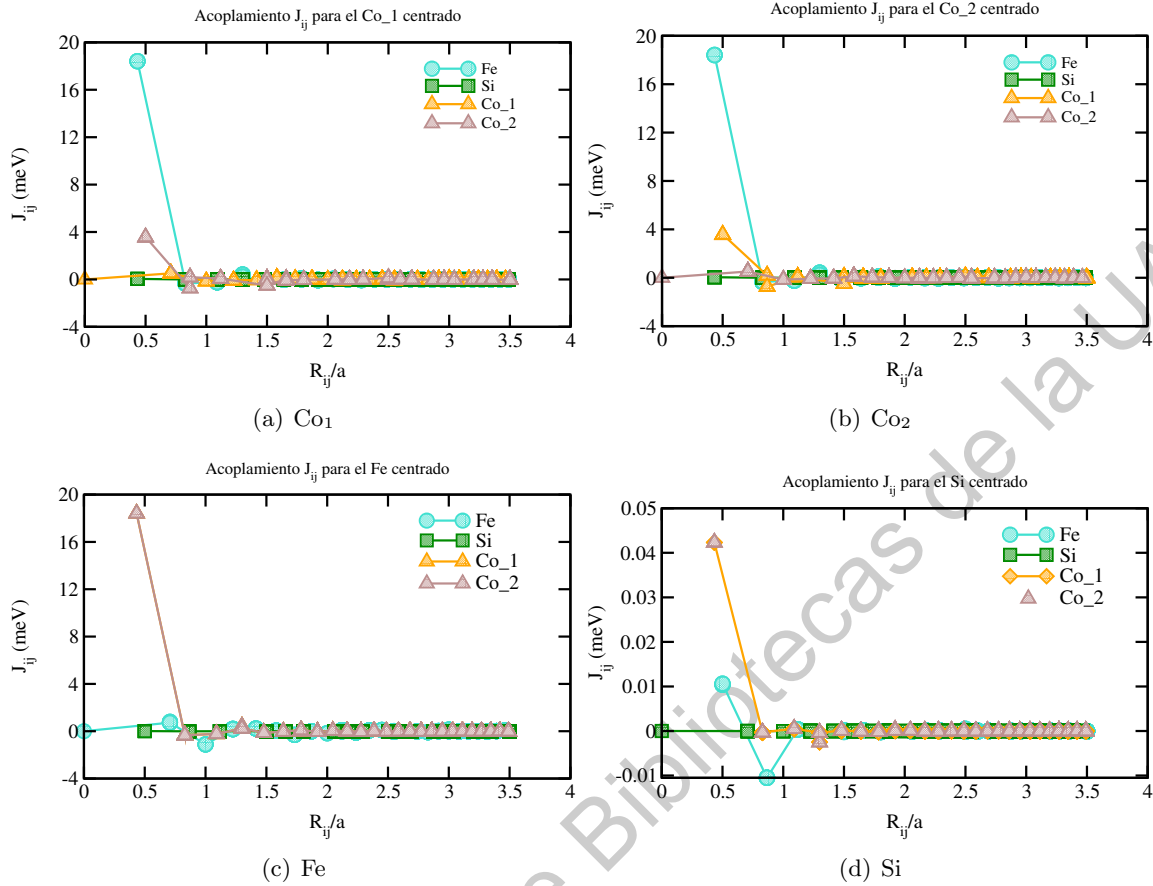


Figura 5.18: Acoplamiento de intercambio isotrópico J_{ij} para el Co_2FeSi con sus diferentes átomos centrados en función del espaciado interatómico en las unidades del parámetro de red.

Las gráficas anteriores muestran los parámetros de acoplamiento para el Co_2FeSi . Se puede observar una gráfica para cada átomo centrado de la aleación. En las gráficas a) y b) donde los átomos de cobalto están centrados se puede observar que la interacción máxima se da con el átomo de hierro (Fe) a una distancia entre 0.5 y 1. Es decir, la interacción Co-Fe es muy fuerte, rebasando los 16 meV. De igual manera, cuando el átomo de hierro está centrado, su interacción más fuerte la tiene con el cobalto.

La interacción de intercambio entre el cobalto y el sitio Y en los compuestos de Co_2YZ está conectada con la magnitud del momento magnético local de Y. En el caso de un momento magnético grande como lo es el hierro, el acoplamiento de intercambio es el más fuerte.

En cambio, como se puede apreciar en la gráfica d), cuando el átomo de silicio (Si) está centrado sus valores de parámetros de intercambio son muy pequeños, esto pasa debido a que el cobalto y el Fe son elementos metálicos de transición, mientras que el silicio es un elemento no metálico y no posee propiedades magnéticas por lo que su aporte es casi nulo.

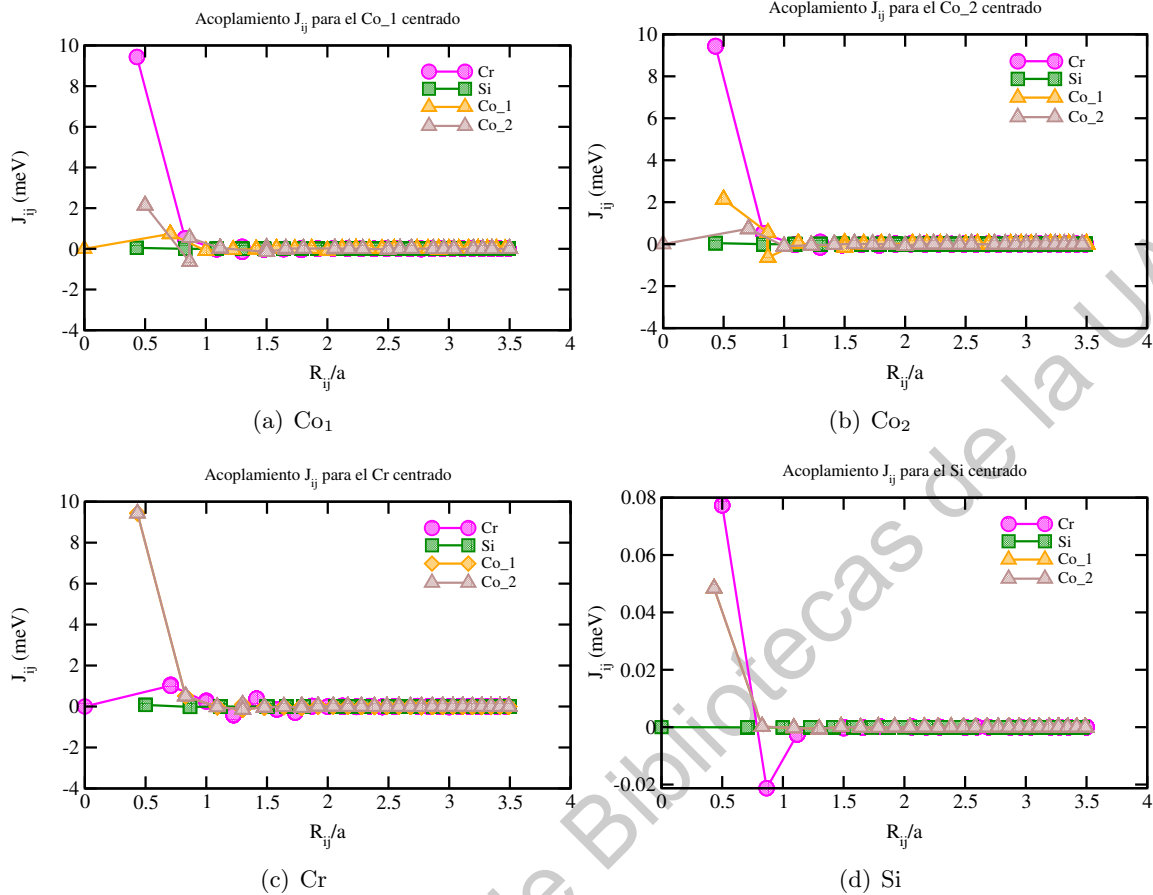


Figura 5.19: Acoplamiento de intercambio isotrópico J_{ij} para el Co_2CrSi con sus diferentes átomos centrados en función del espaciado interatómico en las unidades del parámetro de red.

Las gráficas anteriores muestran los parámetros de acoplamiento. Se puede observar una gráfica para cada átomo centrado de la aleación. En las gráficas a) y b) donde los átomos de cobalto están centrados se puede observar que la interacción máxima se da con el átomo de cromo (Cr) a una distancia cercana a 1. La interacción Co-Cr es muy fuerte, llegando a los 10 meV. De igual manera, cuando el átomo de cromo está centrado, su interacción más fuerte la tiene con el cobalto.

En cambio, como se puede apreciar en la gráfica d), cuando el átomo de silicio (Si) está centrado sus valores de parámetros de intercambio son muy pequeños (menores a 0 eV) ya que es un elemento no metálico y no posee propiedades magnéticas. Se puede notar que únicamente en la gráfica d) cuando el átomo de silicio está centrado existen valores de J negativos y en los demás es positivo, es decir, tienen comportamiento ferromagnético.

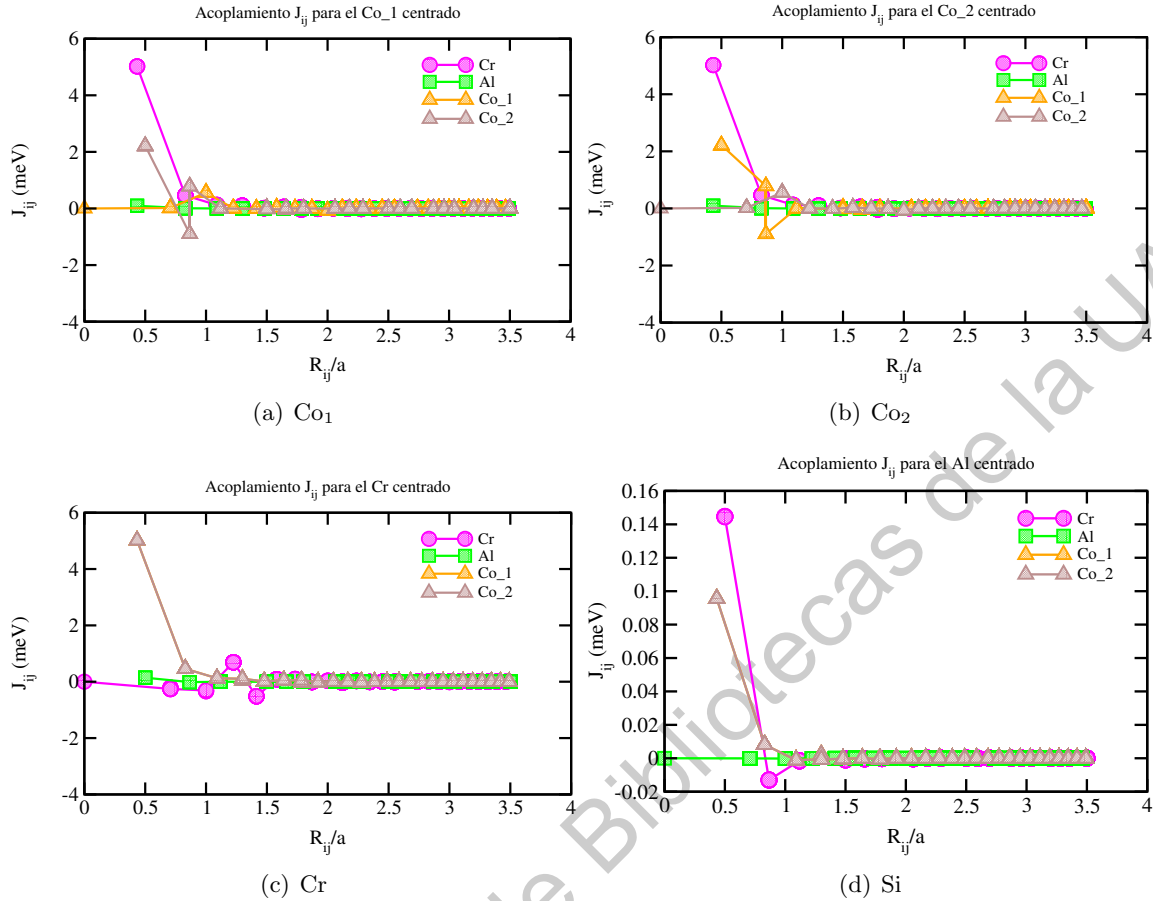


Figura 5.20: Acoplamiento de intercambio isotrópico J_{ij} para el Co_2CrAl con sus diferentes átomos centrados en función del espaciado interatómico en las unidades del parámetro de red.

Las gráficas anteriores muestran los parámetros de acoplamiento para el Co_2CrAl . Se puede observar una gráfica para cada átomo centrado de la aleación. En las gráficas a) y b) donde los átomos de cobalto están centrados se puede observar que la interacción máxima se da con el átomo de cromo (Cr) a una distancia entre 0.5 y 1. La interacción más fuerte es la de Co-Cr, alcanzando los 6 meV. De igual manera, cuando el átomo de cromo está centrado, su interacción más fuerte la tiene con el cobalto.

En cambio, como se puede apreciar en la gráfica d), cuando el átomo de aluminio (Al) está centrado sus valores de parámetros de intercambio son muy pequeños (la interacción más fuerte es con el cromo pasando los 0.14 eV) ya que es un elemento no magnético.

Estas interacciones juegan un papel muy importante en los sistemas donde los momentos localizados están muy separados para tener alguna interacción de intercambio directo. Hay estudios extensos sobre las interacciones RKKY en varios sistemas magnéticos, donde los átomos magnéticos como Mn o Fe están presentes en una concentración muy baja en el material metálico no magnético [8].

5.4. Momento magnético

Los momentos magnéticos parciales de los átomos de Co, Mn y Si son 2.042, 2.968 y -0.029 respectivamente con la aproximación GGA y 2.032, 3.007 y -0.035 respectivamente con la aproximación PBE. Por lo tanto, el momento magnético total es 4.982 con la aproximación GGA y 5.003 con PBE, que es aproximadamente un valor entero de 5.00.

Tabla 5.2: Valores de magnetización para el Co_2MnSi comparando la aproximación GGA y PBE.

GGA					PBE				
# de ión	s	p	d	Total (μ_B)	# de ión	s	p	d	Total (μ_B)
1	0.002	-0.014	1.033	1.021	1	0.000	-0.019	1.034	1.016
2	0.002	-0.014	1.033	1.021	2	0.000	-0.019	1.034	1.016
3	0.010	0.005	2.954	2.968	3	0.013	0.005	2.989	3.007
4	0.001	-0.031	0.000	-0.029	4	0.001	-0.036	0.000	-0.035
Total	0.015	-0.053	5.019	4.982	Total	0.015	-0.068	5.058	5.003

En la siguiente figura se observa una representación de los momentos magnéticos de cada átomo. El largo del vector representa su magnitud. Se puede observar que los átomos de manganeso (Mn) son los que tienen una mayor magnitud de momento magnético, seguido por los átomos de cobalto. El átomo de silicio no presenta momento magnético.

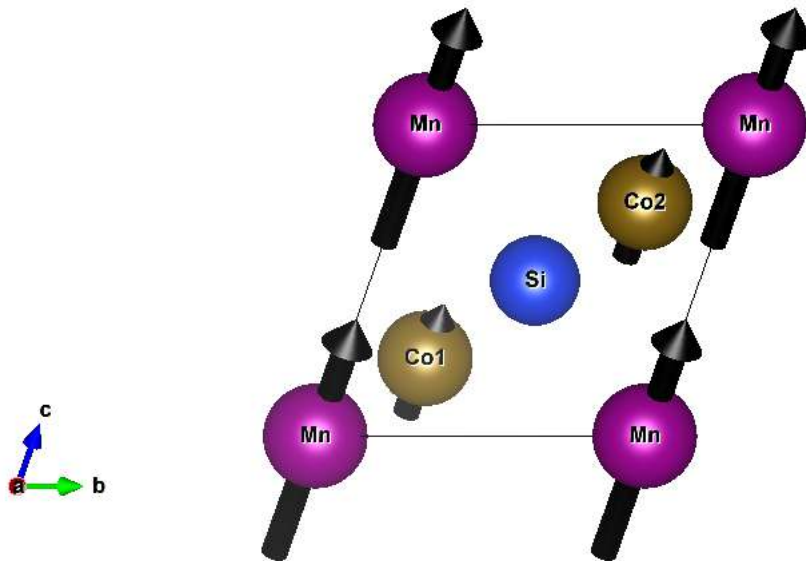


Figura 5.21: Representación de la magnitud de los momentos magnéticos del Co_2MnSi .

Los momentos magnéticos parciales de los átomos de Co, Fe y Si son 2.556, 2.718 y 0.006 respectivamente con la aproximación GGA y 2.660, 2.796 y 0.007 respectivamente con la aproximación PBE. Por lo tanto, el momento magnético total es 5.280 con la aproximación GGA y 5.462 con PBE.

Tabla 5.3: Magnetización para el Co_2FeSi comparando la aproximación GGA y PBE.

GGA					PBE				
# de ión	s	p	d	Total (μ_B)	# de ión	s	p	d	Total (μ_B)
1	0.006	-0.006	1.278	1.278	1	0.005	-0.008	1.332	1.330
2	0.006	-0.006	1.278	1.278	2	0.005	-0.008	1.332	1.330
3	0.003	0.004	2.710	2.718	3	0.005	0.006	2.785	2.796
4	0.009	-0.003	0.000	0.006	4	0.010	-0.003	0.000	0.007
Total	0.024	-0.010	5.267	5.280	Total	0.025	-0.013	5.450	5.462

En la siguiente figura se observa una representación de los momentos magnéticos de cada átomo. Se puede observar que los átomos de hierro (Fe) son los que tienen una mayor magnitud de momento magnético, seguido por los átomos de cobalto. El átomo de silicio no presenta momento magnético.

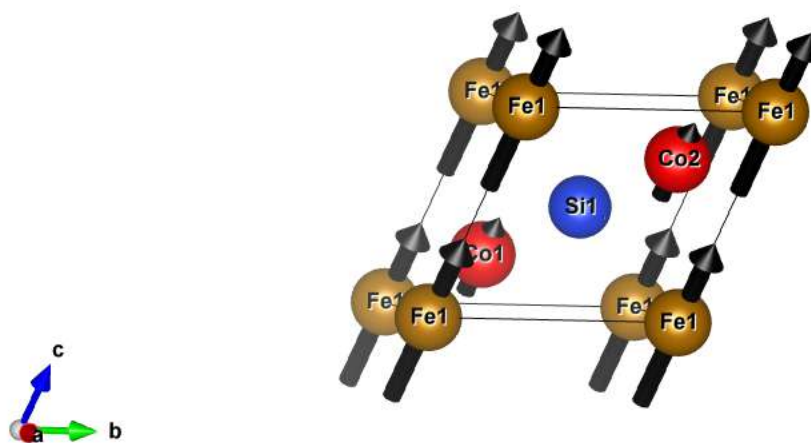


Figura 5.22: Representación de la magnitud de los momentos magnéticos del Co_2FeSi .

Tabla 5.4: Magnetización para el Co_2CrSi comparando la aproximación GGA y PBE.

GGA					PBE				
# de ión	s	p	d	Total (μ_B)	# de ión	s	p	d	Total (μ_B)
1	0.011	-0.006	0.987	0.992	1	0.010	-0.009	0.992	0.993
2	0.011	-0.006	0.987	0.992	2	0.010	-0.009	0.992	0.993
3	0.002	-0.001	2.034	2.034	3	0.004	-0.000	2.049	2.053
4	-0.005	-0.024	0.000	-0.029	4	-0.005	-0.028	0.000	-0.033
Total	0.019	-0.037	4.008	3.990	Total	0.018	-0.046	4.034	4.006

Se puede observar que los átomos de cromo (Cr) son los que tienen una mayor magnitud de momento magnético, seguido por los átomos de cobalto. El átomo de silicio no presenta momento magnético.

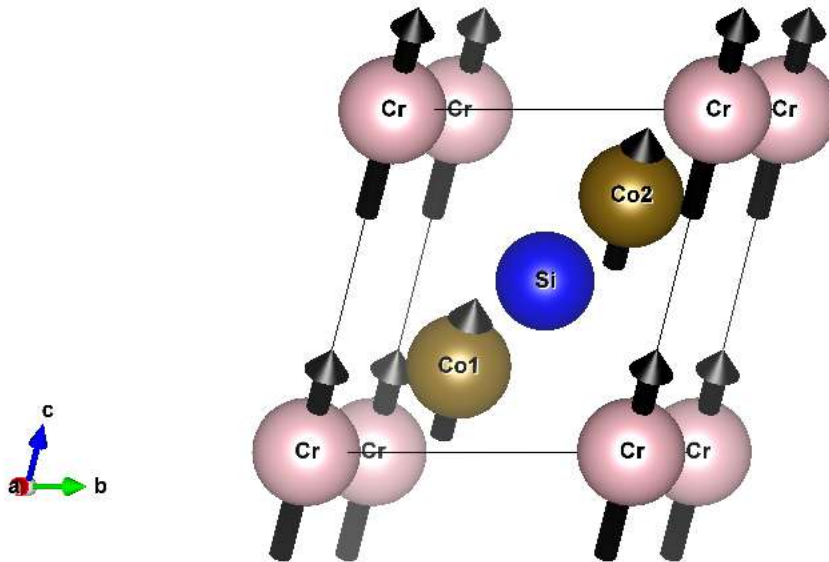


Figura 5.23: Representación de la magnitud de los momentos magnéticos del Co_2CrSi .

Tabla 5.5: Magnetización para el Co_2CrAl comparando la aproximación GGA y PBE.

GGA					PBE				
# de ión	s	p	d	Total (μ_B)	# de ión	s	p	d	Total (μ_B)
1	0.009	-0.018	0.782	0.772	1	0.006	-0.024	0.773	0.755
2	0.009	-0.018	0.782	0.772	2	0.006	-0.024	0.773	0.755
3	0.001	-0.003	1.507	1.505	3	0.003	-0.002	1.564	1.565
4	-0.007	-0.021	0.000	-0.028	4	-0.008	-0.025	0.000	-0.034
Total	0.011	-0.060	3.070	3.022	Total	0.008	-0.074	3.109	3.042

Se puede observar que los átomos de cromo (Cr) son los que tienen una mayor magnitud de momento magnético, seguido por los átomos de cobalto. El átomo de aluminio (Al) no presenta momento magnético.

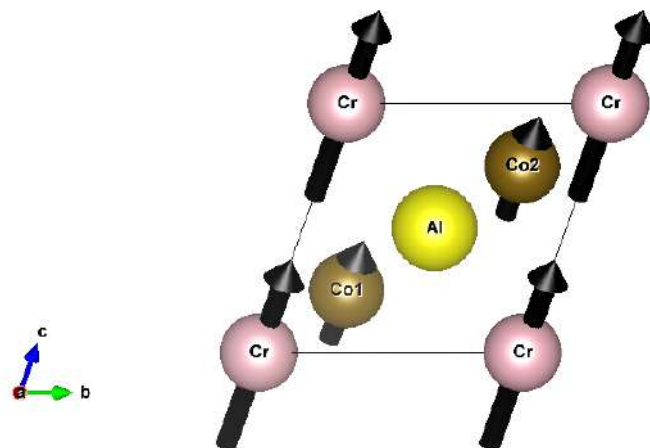


Figura 5.24: Representación de la magnitud de los momentos magnéticos del Co_2CrAl .

Los momentos magnéticos reortados anteriormente para cada material son importantes para saber si se cumple con la regla de Slater Pauling sobre los momentos magnéticos como se presenta en la siguiente sección.

5.5. Regla de Slater-Pauling

Como ya se observó en los resultados de estructura electrónica, los ferromagnetos semimetálicos exhiben un gap en la densidad de estados minoritaria donde se fija la energía de Fermi. El gap tiene la consecuencia de que el número de estados minoritarios ocupados tiene que ser un número entero. Por lo tanto, la regla Slater-Pauling se debe de cumplir.

Una gráfica del momento magnético vs los electrones de valencia se conoce como la regla de Slater-Pauling generalizada [33]. La línea punteada representa la regla de la media metalicidad: $M_t = Z_t - 24$. Esta regla surge del hecho de que la banda minoritaria contiene 12 electrones por celda unitaria: 4 ocupan las bandas s y p bajas del elemento sp y 8 las bandas d minoritarias Co. Los resultados calculados coinciden con la curva Slater-Pauling, la cual se muestra a continuación, a excepción del compuesto Co_2FeSi , el resultado de momento magnético respecto a los electrones de valencia para este compuesto no presenta el comportamiento de la regla de Slater-Pauling debido a que el Hierro (Fe) es un elemento altamente correlacionado.

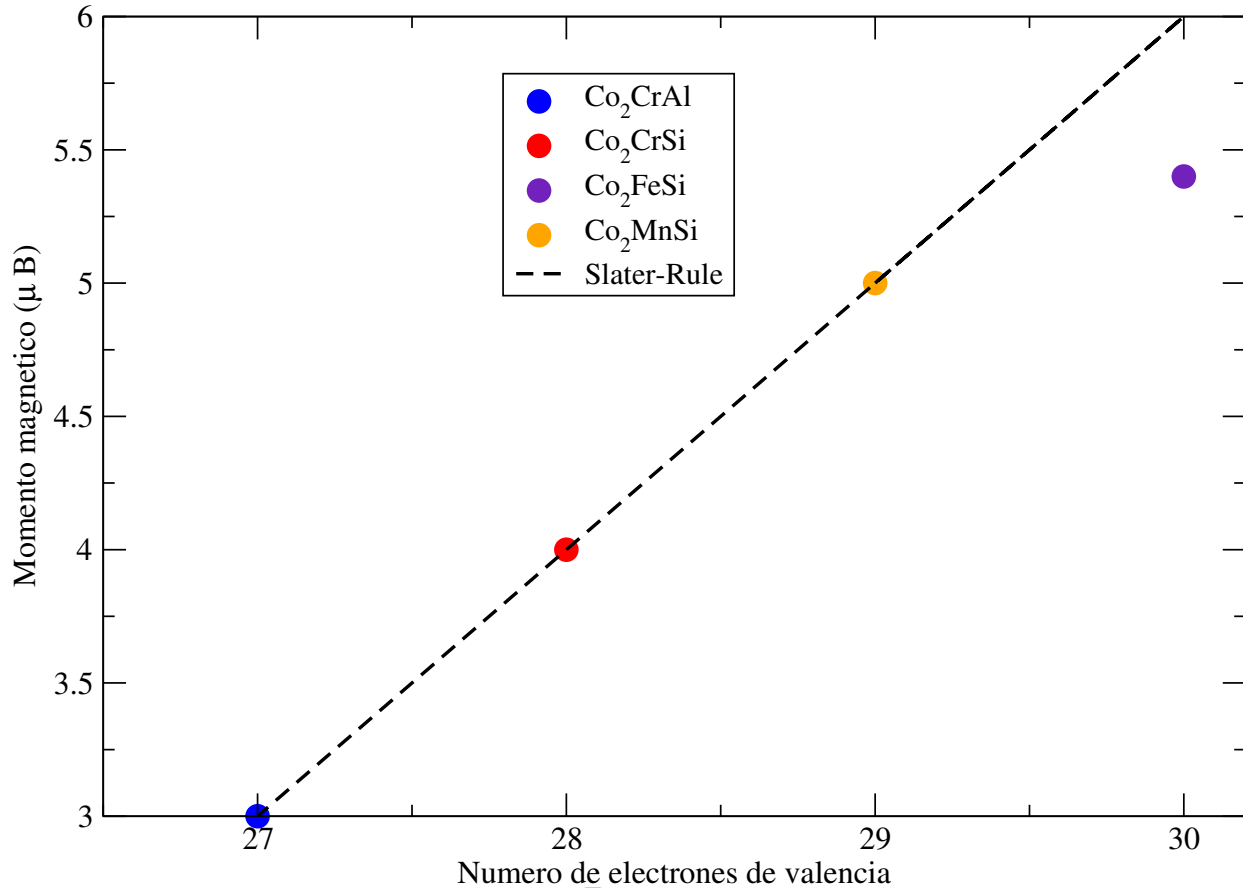


Figura 5.25: Momento total calculado en función del número total de electrones de valencia por celda unitaria para todas las aleaciones de Heusler completas estudiadas. La línea punteada representa el comportamiento Slater-Pauling.

En el Co₂MnSi hay 9 electrones en la capa de valencia de los átomos de cobalto (Co), 7 electrones para el átomo de manganeso (Mn) y 4 electrones para el átomo de silicio (Si). De acuerdo con la regla de Slater-Pauling, el momento magnético de Co₂MnSi es:

$$(2)(9)+7+4-24 = 5 \mu_B$$

En el Co₂FeSi hay 9 electrones en la capa de valencia de los átomos de cobalto (Co), 8 electrones para el átomo de hierro (Fe) y 4 electrones para el átomo de silicio (Si). De acuerdo con la regla de Slater-Pauling, el momento magnético de Co₂FeSi es:

$$(2)(9)+8+4-24 = 6 \mu_B$$

En el Co₂CrSi hay 9 electrones en la capa de valencia de los átomos de cobalto (Co), 6 electrones para el átomo de cromo (Cr) y 4 electrones para el átomo de silicio (Si). De acuerdo con la regla de Slater-Pauling, el momento magnético de Co₂CrSi es:

$$(2)(9)+6+4-24 = 4 \mu_B$$

En el Co_2CrAl hay 9 electrones en la capa de valencia de los átomos de cobalto (Co), 6 electrones para el átomo de cromo (Cr) y 3 electrones para el átomo de aluminio (Al). De acuerdo con la regla de Slater-Pauling, el momento magnético de Co_2CrAl es:

$$(2)(9)+6+3-24 = 3 \mu_B$$

Observando los momentos de los compuestos Co_2YSi donde $Y = \text{Mn}, \text{Fe}$ y Cr , Mn y Fe podemos destacar que al sustituir el átomo Y por Cr, despoblamos un estado espin up y, por lo tanto, el momento de Cr es alrededor de $1 \mu_B$ más pequeño que con el de Mn. Podemos observar que los compuestos siguen el comportamiento de Slater-Pauling como se puede ver en la figura 5.24. En el caso del compuesto que contiene Fe resulta un momento muy grande ya que alcanza un valor de $6 \mu_B$ y tiene el mayor número de electrones de valencia (29 electrones). En el caso de Co_2CrAl presenta un momento de $3 \mu_B$ ya que el átomo de Al es prácticamente no magnético. El momento de espín total negativo significa que la banda minoritaria que presenta el gap tiene estados más ocupados que la banda mayoritaria.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Conclusiones

En este trabajo de tesis, los cálculos de primeros principios se han empleado para estudiar las propiedades electrónicas, magnéticas, fonónicas y magnéticas de las aleaciones Heusler ya mencionadas. Se puede concluir que los parámetros de red calculados con las aproximaciones GGA y PBE tienen porcentajes de error menores al 2% al compararlos con los datos experimentales y teóricos disponibles.

Debido a la existencia de un gap en la densidad de estados minoritarios en nuestros materiales, se puede decir que son ferromagnetos semimetálicos potenciales y se muestra que están conformadas principalmente por los orbitales d . En el cálculo de estructura de bandas se puede observar también la existencia de un band gap indirecto en los espines minoritarios y en los espines mayoritarios un traslape de las bandas de valencia y de conducción, lo cual es lo esperado y coincide con lo reportado en la literatura. El momento magnético calculado para Co_2MnSi es $5 \mu_B$, $4 \mu_B$ para el Co_2CrSi y $3 \mu_B$ para el Co_2CrAl que son valores enteros y sigue la regla Slater-Pauling, esto es también una de las evidencias de la media metalicidad. Debido a estas características, como el valor entero del momento magnético, la polarización de espines del 100 en el nivel de Fermi (E_F) y el band gap en el canal de espines minoritarios, hace que la aplicación de ferromagnetos semimetálicos sea muy importante y podemos validar nuestra hipótesis planteada. Las aleaciones de Heusler con base en Co_2YZ son los candidatos más prospectivos para la aplicación en espintrónica.

Con los resultados de la dispersión de fonones se pudo observar que la estructura del Co_2MnSi , Co_2CrSi y Co_2CrAl son dinámicamente estables ya que no presentan ningún tipo de frecuencias fonónicas imaginarias en toda la primera zona de Brillouin. En cambio, la aleación que contiene Fe presenta frecuencias negativas lo cual habla de la inestabilidad del sistema. Los fonones desempeñan papeles esenciales en los comportamientos dinámicos, las propiedades térmicas, mecánicas, transiciones de fase y la superconductividad, que son temas centrales en ciencia de los materiales.

Gracias al progreso de las computadoras de alto rendimiento y al desarrollo de códigos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT) precisos y eficientes, un gran conjunto de cálculos de primeros principios ahora son prácticos con la precisión comparable a los experimentos por lo cual, el uso de códigos de primeros principios es un campo abierto para el estudio y exploración de propiedades de nuevos materiales.

6.1. Perspectivas

Las aleaciones Heusler forman una familia de materiales con más de 1000 miembros y una amplia gama de propiedades extraordinarias que incluyen semimetales, ferri y ferroimanes de alta temperatura, aleaciones con memoria de forma y aislantes topológicos con un alto potencial para la espintrónica, tecnologías energéticas y aplicaciones magnetocalóricas.

Como futuro trabajo, queda estudiar como cambian las propiedades de los materiales al estar expuestos a un factor externo como temperatura o presión y estudiar los cambios que estas puedan llegar a presentar para tener un estudio mucho más completo y poder llevar a cabo la aplicación en dispositivos tecnológicos como los que se describen anteriormente. De igual manera, se pueden mejorar el uso de las técnicas de las aproximaciones o usar nuevos pseudopotenciales dependiendo lo que se requiera. En el caso del compuesto Co_2FeSi , se puede implementar la aproximación GGA+U para obtener mejores resultados ya que esta aproximación se usa para los estados electrónicos fuertemente correlacionados.

El poder estudiar de una manera detallada las propiedades de materiales usando primeros principios y códigos computacionales da una gran ventaja en tecnología ya que no se requiere estrictamente del uso de un laboratorio para conocer su estructura electrónica o magnética, esto puede dar pie al estudio de compuestos y materiales más complejos y obtener nuevas funcionalidades en el área de tecnologías avanzadas para atender las nuevas necesidades que se presenten.

Bibliografía

- [1] Iman Abdallah. *Spin dynamics and structural modifications of Co₂MnSi Heusler alloys by Helium ions irradiation*. PhD thesis, 2016.
- [2] Claudia Felser and Atsufumi Hirohata. *Heusler alloys*. Springer, 2015.
- [3] HPJ Wijn. Alloys and compounds of 3d elements with main group elements. In *Magnetic Properties of Metals*, pages 95–158. Springer, 1991.
- [4] Claude Chappert, Albert Fert, and Frédéric Nguyen Van Dau. The emergence of spin electronics in data storage. In *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, pages 147–157. World Scientific, 2010.
- [5] Koichiro Inomata, Naomichi Ikeda, Nobuki Tezuka, Ryogo Goto, Satoshi Sugimoto, Marek Wojcik, and Eva Jedryka. Highly spin-polarized materials and devices for spintronics. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(1):014101, 2008.
- [6] Prashant Sharma. How to create a spin current. *Science*, 307(5709):531–533, 2005.
- [7] Jan Thoene, Stanislav Chadov, Gerhard Fecher, Claudia Felser, and Jürgen Kübler. Exchange energies, curie temperatures and magnons in heusler compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(8):084013, 2009.
- [8] Tufan Roy and Aparna Chakrabarti. Ab initio study of effect of co substitution on the magnetic properties of ni and pt-based heusler alloys. *Physics Letters A*, 381(16):1449–1456, 2017.
- [9] Hem Chandra Kandpal, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, and Gerd Schönhense. Correlation in the transition-metal-based heusler compounds co₂ mnsi and co₂ fesi. *Physical Review B*, 73(9):094422, 2006.
- [10] Otto Heusler. Kristallstruktur und ferromagnetismus der mangan-aluminium-kupferlegierungen. *Annalen der Physik*, 411(2):155–201, 1934.
- [11] Fr Heusler, W Starck, and E Haupt. Magnetisch-chemische studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5:219–232, 1903.
- [12] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of modern physics*, 76(2):323, 2004.

- [13] Atsufumi Hirohata and Koki Takanashi. Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(19):193001, 2014.
- [14] J De Boeck, Willem Van Roy, Johan Das, V Motsnyi, Zhiyu Liu, Lieven Lagae, H Boeve, K Dessen, and Gustaaf Borghs. Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics. *Semiconductor Science and Technology*, 17(4):342, 2002.
- [15] Jo De Boeck, Willem Van Roy, V Motsnyi, Zhiyu Liu, K Dessen, and Gustaaf Borghs. Hybrid epitaxial structures for spintronics. *Thin Solid Films*, 412(1-2):3–13, 2002.
- [16] Research Center for Magnetic and National Institute for Materials Science (NIMS). Spintronic Materials (CMSM).
- [17] K Yakushiji, K Saito, S Mitani, K Takanashi, YK Takahashi, and K Hono. Current-perpendicular-to-plane magnetoresistance in epitaxial $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ trilayers. *Applied physics letters*, 88(22):222504, 2006.
- [18] RA De Groot, FM Mueller, PG Van Engen, and KHJ Buschow. New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25):2024, 1983.
- [19] E Şaşıoğlu, LM Sandratskii, and P Bruno. First-principles study of exchange interactions and curie temperatures of half-metallic ferrimagnetic full heusler alloys Mn_2Vz ($z = \text{Al, Ge}$). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(6):995, 2005.
- [20] PJ Webster. Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6):1221–1231, 1971.
- [21] MH Jung, T Yoshino, S Kawasaki, T Pietrus, Y Bando, T Suemitsu, M Sera, and T Takabatake. Thermoelectric and transport properties of CePt and LaPt . *Journal of Applied Physics*, 89(11):7631–7633, 2001.
- [22] K Özdog, I Galanakis, et al. First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr_2MnSb . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(15):L34–L36, 2009.
- [23] GD Liu, XF Dai, HY Liu, JL Chen, YX Li, Gang Xiao, and GH Wu. Mn_2Coz ($z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb}$) compounds: Structural, electronic, and magnetic properties. *Physical Review B*, 77(1):014424, 2008.
- [24] Markus Meinert, Jan-Michael Schmalhorst, and Günter Reiss. Exchange interactions and curie temperatures of Mn_2Coz compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(11):116005, 2011.
- [25] Hongzhi Luo, Zhiyong Zhu, Li Ma, Shifeng Xu, Xiaoxi Zhu, Chengbao Jiang, Huibin Xu, and Guangheng Wu. Effect of site preference of 3d atoms on the electronic structure and half-metallicity of heusler alloy Mn_2YAl . *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(5):055010, 2008.
- [26] I Galanakis, Ph Mavropoulos, and Ph H Dederichs. Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic heusler alloys calculated from first principles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5):765, 2006.

- [27] KRA Ziebeck and PJ Webster. A neutron diffraction and magnetization study of heusler alloys containing co and zr, hf, v or nb. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35(1):1–7, 1974.
- [28] James C Suits. New magnetic compounds with heusler and heusler-related structures. *Physical Review B*, 14(9):4131, 1976.
- [29] PJ Brown, Klaus-Ulrich Neumann, PJ Webster, and KRA Ziebeck. The magnetization distributions in some heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(8):1827, 2000.
- [30] John C Slater. The ferromagnetism of nickel. ii. temperature effects. *Physical Review*, 49(12):931, 1936.
- [31] Linus Pauling. The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*, 54(11):899, 1938.
- [32] J Kübler. First principle theory of metallic magnetism. *Physica B+ C*, 127(1-3):257–263, 1984.
- [33] Gerhard H Fecher, Hem C Kandpal, Sabine Wurmehl, Claudia Felser, and Gerd Schönhense. Slater-pauling rule and curie temperature of co 2-based heusler compounds. *Journal of applied physics*, 99(8):08J106, 2006.
- [34] S Ishida, T Masaki, S Fujii, and S Asano. Theoretical predicts of half-metallic compounds with the c1b structure. *Physica B: Condensed Matter*, 239(1-2):163–166, 1997.
- [35] MP Raphael, B Ravel, Q Huang, MA Willard, SF Cheng, BN Das, RM Stroud, KM Bussmann, JH Claassen, and VG Harris. Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal co 2 mnsi. *Physical Review B*, 66(10):104429, 2002.
- [36] Sabine Wurmehl, Gerhard H Fecher, Hem C Kandpal, Vadim Ksenofontov, Claudia Felser, Hong-Ji Lin, and Jonder Morais. Geometric, electronic, and magnetic structure of co 2 fesi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations. *Physical Review B*, 72(18):184434, 2005.
- [37] Sabine Wurmehl, Gerhard H Fecher, Hem Chandra Kandpal, Vadim Ksenofontov, Claudia Felser, and Hong-Ji Lin. Investigation of co 2 fe si: The heusler compound with highest curie temperature and magnetic moment. *Applied physics letters*, 88(3):032503, 2006.
- [38] Jaroslav Hamrle, S Blomeier, O Gaier, B Hillebrands, H Schneider, G Jakob, B Reuscher, A Brodyanski, M Kopnarski, K Postava, et al. Ion beam induced modification of exchange interaction and spin-orbit coupling in the co2fesi heusler compound. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(6):1558, 2007.
- [39] Jaroslav Hamrle, S Blomeier, O Gaier, B Hillebrands, H Schneider, G Jakob, Kamil Postava, and C Felser. Huge quadratic magneto-optical kerr effect and magnetization reversal in the co2fesi heusler compound. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(6):1563, 2007.
- [40] M Hashimoto, J Herfort, A Trampert, H-P Schönherr, and KH Ploog. Growth temperature dependent evolution of the interface structure in co 2 fe si/ ga as (001) hybrid structures. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 24(4):2004–2008, 2006.

- [41] M Hashimoto, J Herfort, H-P Schönherr, and KH Ploog. Thermal stability and atomic ordering of epitaxial heusler alloy Co_2FeSi films grown on GaAs (001). *Journal of applied physics*, 98(10):104902, 2005.
- [42] Iosif Galanakis. Towards half-metallic interfaces: $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{InP}$ contacts. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(45):8007, 2004.
- [43] V Ko, G Han, J Qiu, and YP Feng. The band structure-matched and highly spin-polarized $\text{Co}_2\text{CrZ}/\text{Cu}_2\text{CrAl}$ heusler alloys interface. *Applied Physics Letters*, 95(20):202502, 2009.
- [44] Ersoy Sasioglu. *First-principles study of the exchange interactions and Curie temperature in Heusler alloys*. PhD thesis, Ph. D. Doctoral Thesis, Mathematisch–Naturwissenschaftlich–Technischen . . . , 1975.
- [45] Fong Ching-yao et al. *Half-metallic materials and their properties*, volume 2. World Scientific, 2013.
- [46] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [47] Kurt Heinz Jürgen Buschow, Frank R Boer, et al. *Physics of magnetism and magnetic materials*, volume 7. Springer, 2003.
- [48] Warren E Pickett. Single spin superconductivity. *Physical review letters*, 77(15):3185, 1996.
- [49] F Casper, T Graf, S Chadov, B Balke, and C Felser. Half-heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 27(6):063001, 2012.
- [50] Encyclopædia Britannica.
- [51] JM Santiago, CL Huang, and E Morosan. Itinerant magnetic metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(37):373002, 2017.
- [52] Antoni Planes, Lluís Mañosa, and Avadh Saxena. *Magnetism and structure in functional materials*, volume 1. Springer, 2005.
- [53] Peter Mohn. *Magnetism in the solid state: an introduction*, volume 134. Springer Science & Business Media, 2006.
- [54] Julie B Staunton. The electronic structure of magnetic transition metallic materials. *Reports on Progress in Physics*, 57(12):1289, 1994.
- [55] A II Liechtenstein, MI Katsnelson, VP Antropov, and VA Gubanov. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 67(1):65–74, 1987.
- [56] Wolfram Koch and Max C Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015.
- [57] AK Rajagopal. Inhomogeneous relativistic electron gas. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 11(24):L943, 1978.

- [58] John P Perdew and Karla Schmidt. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In *AIP Conference Proceedings*, volume 577, pages 1–20. AIP, 2001.
- [59] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11):6671, 1992.
- [60] Charles Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté, 1995.
- [61] S Kämmerer, Andy Thomas, Andreas Hütten, and Günter Reiss. Co 2 mn si heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 85(1):79–81, 2004.
- [62] Chenguang Fu, Shengqiang Bai, Yintu Liu, Yunshan Tang, Lidong Chen, Xinbing Zhao, and Tiejun Zhu. Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-heusler thermoelectric materials. *Nature communications*, 6(1):1–7, 2015.
- [63] M Zahid Hasan and Charles L Kane. Colloquium: topological insulators. *Reviews of modern physics*, 82(4):3045, 2010.
- [64] Tomasz Klimczuk, CH Wang, Krzysztof Gofryk, Filip Ronning, J Winterlik, GH Fecher, J-C Griveau, Eric Colineau, Claudia Felser, Joe D Thompson, et al. Superconductivity in the heusler family of intermetallics. *Physical Review B*, 85(17):174505, 2012.
- [65] S Skafrouros, Kemal Özdoğan, E Şaşıoğlu, and I Galanakis. Search for spin gapless semiconductors: The case of inverse heusler compounds. *Applied Physics Letters*, 102(2):022402, 2013.
- [66] Antoni Planes, Lluís Mañosa, and Mehmet Acet. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(23):233201, 2009.
- [67] Georg Kresse and Jürgen Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1):558, 1993.
- [68] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1):15–50, 1996.
- [69] Georg Kresse and Jürgen Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49(20):14251, 1994.
- [70] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16):11169, 1996.
- [71] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [72] A Togo and I Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.*, 108:1–5, Nov 2015.

- [73] D. Banea S. Bornemann J. Braun S. Chadov M. Deng H. Freyer T. Hühne D. Kodderitzsch M. Kosuth S. Lowitzer S. Mankovsky J. Minar A. Perlov V. Popescu O. Siper Ch. Zecha. H. Ebert, M. Battocletti.
- [74] Tao Wang, Long-Qing Chen, and Zi-Kui Liu. Lattice parameters and local lattice distortions in fcc-ni solutions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38(3):562–569, 2007.
- [75] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational materials science*, 49(2):299–312, 2010.
- [76] ZQ Bai, YH Lu, L Shen, V Ko, GC Han, and YP Feng. Transport properties of high-performance all-Heusler Co₂CrSi/Cu₂CrAl/Co₂CrSi giant magnetoresistance device. *Journal of Applied Physics*, 111(9):093911, 2012.
- [77] Hem C Kandpal, Gerhard H Fecher, and Claudia Felser. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(6):1507, 2007.
- [78] Miyoung Kim and Jae Il Lee. Surface and correlation effect on the half-metallicity of the Co₂FeSi Heusler alloy. *Journal of the Korean Physical Society*, 60(7):1068–1071, 2012.
- [79] Bedor Abu Alhaj and Bothina Hamad. The effect of defects on the electronic and magnetic properties of Co₂CrAl Heusler alloy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(2):265–271, 2013.

Estructura del script

Para cada cálculo se corre un script en el cluster y dependiendo el material, se cambian algunos parámetros como el valor del parámetro de red y la aproximación que será usada. Para ilustrar el procedimiento computacional se pondrá de ejemplo a la aleación Co_2MnSi , con la aproximación GGA.

El script se compone de definir primeramente de la declaración de variables y características para correr el cálculo en el clúster como el número de nodos:

```
#!/bin/bash
#PBS -l nodes=1:ppn=4
#PBS -N Co2MnSi_DOS_GGA
#PBS -l walltime=24:00:00
#PBS -o logout.out
#PBS -e Sb.e
#PBS -q gen
```

Lo que debe incluir el script es:

- **INCAR:** El archivo INCAR es el archivo de entrada principal de VASP. Determina "qué hacer y cómo hacerlo". Establece parámetros mediante etiquetas (flags), la mayoría de estos parámetros tienen valores predeterminados o se pueden ajustar de acuerdo al cálculo que se desee realizar.
- **POSCAR:** Este archivo contiene la geometría de la red y las posiciones iónicas del material.
- **KPOINTS:** El archivo KPOINTS debe contener las coordenadas y los pesos de puntos k o el tamaño de malla para crear la cuadrícula de puntos k .
- **POTCAR:** El archivo POTCAR contiene el pseudo-potencial para cada especie atómica utilizada en el cálculo. Si el número de átomos es mayor a uno, simplemente concatena los archivos POTCAR de cada átomo de la siguiente manera:

```
cat ~/pot/Al/POTCAR ~ ~/pot/C/POTCAR ~ ~/pot/H/POTCAR > POTCAR
```

Finalmente, en el script, se ponen los comandos para correr el código VASP. A continuación se muestra la estructura de cada uno de estos archivos de entrada. Más adelante, para cada cálculo se mostrará el archivo de entrada INCAR que es el que se modifica para cada uno de ellos, a excepción del cálculo de dispersión de fonones donde se usa el POSCAR para una supercelda.

POSCAR

```
echo "Co2Mn1Si1
"$lattice"
  0.000000000000    0.500000000000    0.500000000000
  0.500000000000    0.000000000000    0.500000000000
  0.500000000000    0.500000000000    0.000000000000
2 1 1
Direct
  0.250000000000    0.250000000000    0.250000000000
  0.750000000000    0.750000000000    0.750000000000
  0.000000000000    0.000000000000    0.000000000000
  0.500000000000    0.500000000000    0.500000000000"
```

KPOINTS

```
echo "Automatic mesh
0
Monkhorst Pack
"$kpoints" "$kpoints" "$kpoints"
0 0 0" > $PBS_O_WORKDIR/KPOINTS
```

POTCAR

```
cat $potencial/Co/POTCAR $potencial/Mn_pv/POTCAR $potencial/Si/POTCAR
```

Comandos para correr VASP

```
source /opt/intel/parallel_studio_xe_2017/bin/psxevars.sh intel64

mpiexec.hydra -n $PBS_NP -hostfile $PBS_NODEFILE
/opt/vasp/vasp.5.4.4/bin/vasp_std > logout.out

cd $PBS_O_WORKDIR
```

Densidad de estados

Para realizar este cálculo los FLAGS necesarios en el archivo de entrada INCAR son los siguientes:

- **ICHARG=11:** Determina como VASP construye la densidad de carga inicial. Para el cálculo de densidad de estados el valor es de **11** para obtener los valores propios para una densidad de carga dada leída del archivo CHGCAR. El archivo CHGCAR autoconsistente se obtiene mediante un cálculo totalmente autoconsistente con una cuadrícula de puntos k que abarca toda la zona de Brillouin.
- **ISMEAR:** Determina cómo se configuran las ocupaciones parciales para cada orbital. Para los cálculos del DOS y los cálculos de energía total se utiliza el método del tetraedro con un valor de **-5**.
- **LORBIT:** Determina si se escriben los archivos PROCAR o PROOUT. Para DOS el valor es de **11** para que escriba los archivos DOSCAR y PROCAR descompuesto.
- **SIGMA:** Especifica el ancho del smearing en eV.
- **LREAL:** Determina si los operadores de proyección se evalúan en espacio real o en espacio recíproco. **LREAL = .FALSO**. es una proyección realizada en el espacio recíproco.
- **EMIN y EMAX:** Energía mínima y máxima para evaluar la densidad de estados.
- **NEDOS:** Número de puntos para el que la densidad de estados se calcula.
- **MAGMOM:** Especifica el momento magnético inicial para cada átomo. Se usa ya que tenemos materiales magnéticos.
- **ISPIN:** Define la polarización del espín. Para cálculos de espines polarizados se usa un valor de **2**.

INCAR

```
IBRION = -1
PREC = Med
ENCUT = "$ecut"
ISMear = -5
SIGMA = 0.10
ICHARG = 11
LREAL = .FALSE.
ALGO = Fast
IALGO = 48
LORBIT = 11
LWAVE = .FALSE.
EDIFF = 1.e-9
EDIFFG = -0.0001

ISPIN = 2
MAGMOM = 3*5.0000 1*0.0000

ADDGRID = .TRUE.
LMAXMIX = 4
NPAR = 4
NCORE = 20
EMIN = -10.0
EMAX = 15.0
NEDOS = 500"
```

El archivo de salida para este cálculo es **DOSCAR** y el archivo **vasprun.xml**. Este archivo se toma para graficar con el software **P4VASP**.

Con este software se grafica la densidad de estados de cada átomo y la total y se puede extraer la información para editar en el graficador Grace.

Estructura de bandas

Para realizar este cálculo los FLAGS necesarios en el archivo de entrada INCAR, además de los anteriores, son los siguientes:

- **NBAND**: Determina el número de bandas para el cálculo.

INCAR

```
IBRION = -1
PREC = Med
ENCUT = "$ecut"
ISMear = 0
SIGMA = 0.10
ICHARG = 11
LREAL = .FALSE.
ALGO = Fast
IALGO = 48
LORBIT = 11
LWAVE = .FALSE.
EDIFF = 1.e-9
EDIFFG = -0.0001
ISPIN = 2
MAGMOM = 3*5.0000 1*0.0000
ADDGRID = .TRUE.
LMAXMIX = 4
NPAR = 4
NSIM = 4
LPLANE = .TRUE.
NCORE = 20
NBAND = 50"
```

El archivo de salida para este cálculo es el archivo **vasprun.xml**. Este archivo se toma para graficar con el software **P4VASP**. Con este software se grafica la estructura de bandas y se puede extraer la información para editar en el graficador Grace.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dispersión de fonones

Lo primero que se hace es el **PRE-PROCESO** el cual usa el método de desplazamientos donde las estructuras de las superceldas se crean a partir de la celda unitaria teniendo en cuenta la simetría de los cristales. Se siguen los siguientes pasos:

- Para obtener la supercelda con desplazamientos se hace uso de Phonopy.
Phonopy -d -dim="2 2 2"
- Se deben crear los siguientes archivos: **SPOSCAR**, **disp.yaml** y **POSCAR-{-00#}** donde el número corresponde al número de desplazamientos.
- **disp.yaml** contiene la información de los desplazamientos. **POSCAR-** son las superceldas con los desplazamientos atómicos.

Lo siguiente es el **CÁLCULO DE LAS FUERZAS**. Esto se hace usando los archivos **POSCAR-{-00#}**.

- Se crea un script para cada desplazamiento, dentro de este se va a sustituir cada **POSCAR-{-00#}** y se va a correr con cada uno.

El INCAR para realizar el cálculo es el siguiente:

INCAR

```
echo "SYSTEM = Co2MnSi
PREC = Accurate
IALGO = 38
ADDGRID = .TRUE.

LREAL = .FALSE.
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .FALSE.
ENCUT = 500

ISIF = 2
IBRION = -1
EDIFF = 1.0e-08
ISMear = 1; SIGMA = 0.02

ISPIN = 2
MAGMOM = 24*5.0000 8*0.0000
LORBIT = 11" > $PBS_O_WORKDIR/INCAR
```

Es importante saber que **MAGMOM** Especifica el momento magnético inicial para cada átomo pero en este caso tenemos una supercelda, por lo que el número de átomos se incrementa. Son 24 átomos con un momento magnético y 8 átomos no magnéticos.

ISPIN especifica la polarización del espín, en este caso 2 significa que es para cálculos de espines polarizados.

IBRION determina como se van a mover los iones, en este caso el valor de -1 nos indica que nos iones no se moverán.

- Para cada **POSCAR** se va a generar el siguiente archivo de salida: **vasprun.xml**
- Cuando esos archivos son copiados a la computadora, lo siguiente es crear los **FORCE_SETS** de la siguiente manera para cada uno de los desplazamientos:
phonopy -p disp-00#/vasprun.xml...

Una vez terminado esto, se procede con el **POST-PROCESO**. Con el paso anterior se calcularon las constantes de fuerzas. Una parte de la matriz dinámica se construye a partir de las constantes de fuerza. Las frecuencias fonónicas y vectores propios se calculan a partir de las matrices dinámicas con los puntos q especificados.

- En un editor de texto, se escribe el archivo **band.conf**. Este archivo debe contener el nombre del átomo, dimensión de la celda y el path de las bandas y se grafica de la siguiente manera:
phonopy -p band.conf

band.conf

```
ATOM_NAME = Co2MnSi
DIM = 2 2 2
BAND = 0.0 0.0 0.0 0.5 0.0 0.5 0.5 0.25 0.75 0.375 0.375 0.75
0.0 0.0 0.0 0.5 0.5 0.5 0.5 0.25 0.75 0.625 0.25 0.625 0.5 0.0 0.5
BAND_LABELS= $\Gamma$ X W K $\Gamma$ L W U X
```

la gráfica resultante será nuestro cálculo de dispersión de fonones.

- Adicionalmente, para calcular la densidad de estados parcial y propiedades térmicas, se escribe el archivo **mesh.conf** y **pdos.conf**.

mesh.conf

```
ATOM_NAME = Co2MnSi
DIM = 2 2 2
MP = 8 8 8
```

pdos.conf

```
ATOM_NAME = Co Mn Si
DIM = 2 2 2
MP = 8 8 8
PDOS = 1 2, 3, 4
```

y se grafican de la siguiente manera:

```
phonopy -p mesh.conf
phonopy -t mesh.conf
phonopy -t -p mesh.conf
phonopy -p pdos.conf
```

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Acoplamiento de intercambio

Para este cálculo, como se menciona anteriormente, se hace uso del código **SPRKKR**. Para generar los archivos de entrada se hace uso de la interfaz gráfica de **xband**.

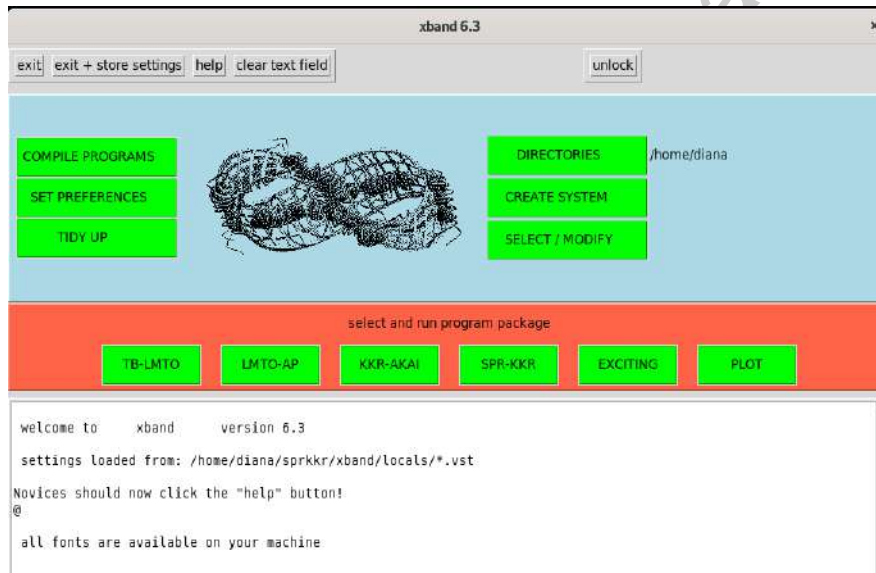


Figura E.1: Interfaz gráfica del software xband.

- Se elije el programa SPR-KKR y se va a crear un nuevo sistema en **create system**.
- La manera en que se creará el archivo será por **“Per pedes”** donde se selecciona la red de Bravais (en este caso todas nuestras aleaciones a estudiar son FCC) y se selecciona el número de átomos.
- Se ingresan los valores de los parámetros de red y los ángulos.
- Se abre una ventana donde se escriben las posiciones atómicas y los tipos de átomos que componen la aleación.
- Este procedimiento nos va a generar el archivo **MnSiCo2.sys**.

Lo que se debe hacer ahora es con este archivo generar los archivos:

Co2MnSi.pot, MnSiCo2_SCF.inp y MnSiCo2_JXC.inp

Primero se corre un cálculo **SCF** donde el archivo se ve de la siguiente manera:

```
Co2MnSi.inp
#####
# SPR-KKR input file      MnSiCo2_SCF.inp
#####

CONTROL  DATASET      = MnSiCo2
          ADSI         = SCF
          POTFIL       = MnSiCo2.pot
          PRINT = 0

TAU       BZINT= POINTS  NKTAB= 250

ENERGY    GRID={5}  NE={35}
          ImE=0.0 Ry  EMIN=-0.2 Ry

SCF       NITER=200 MIX=0.20 VXC=VWN
          TOL=0.000010 MIXOP=0.20  ISTBRY=1
          QIONSCL=0.80
          NOSSITER
```

este archivo es el que se corre primero en el cluster con el siguiente script para el cálculo SCF:

```
SCRIPT SCF

#!/bin/bash
#PBS -l nodes=1:ppn=8
#PBS -N kk-p
#PBS -e Sb.e
#PBS -q gen

cd $PBS_0_WORKDIR

source /opt/intel/parallel_studio_xe_2017/bin/psxevars.sh intel64
export OMP_SCHEDULE=1
mpiexec.hydra -n $PBS_NP -hostfile $PBS_NODEFILE
/opt/SPRKKR-7.7.3/bin/kkrscf7.7.3MPI MnSiCo2_SCF.inp > out
```

Este cálculo nos va a arrojar un archivo **.out**, se debe verificar que en la última línea de este aparezca **cycle converged!!**.

Después de esto, se genera el archivo JXC.inp.

Co2MnSi.inp

```
#####  
# SPR-KKR input file   MnSiCo2_JXC.inp  
# created by xband on Wed Jan 15 23:03:07 CST 2020  
#####  
  
CONTROL  DATASET      = MnSiCo2  
         ADSI         = JXC  
         POTFIL       = MnSiCo2.pot  
         PRINT      = 0  
  
TAU      BZINT= POINTS  NKTAB= 250  
  
ENERGY   GRID={5}  NE={35}  
         EMIN=-0.2 Ry  
  
TASK     JXC    CLURAD=3.5
```

para correr en el cluster se hace con el siguiente script para el cálculo JXC:

SCRIPT JXC

```
#!/bin/bash  
#PBS -l nodes=1:ppn=8  
#PBS -N kk-p  
#PBS -e Sb.e  
#PBS -q gen  
  
cd $PBS_O_WORKDIR  
  
source /opt/intel/parallel_studio_xe_2017/bin/psxevars.sh intel64  
export OMP_SCHEDULE=1  
mpiexec.hydra -n $PBS_NP -hostfile $PBS_NODEFILE  
/opt/SPRKKR-7.7.3/bin/kkrgen7.7.3MPI MnSiCo2_JXC.inp > out2
```

este último script nos da los archivos **.agr** que necesitamos para graficar el acoplamiento en Grace.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ