



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN FÍSICA

**“Estudio de las estructuras, propiedades y
mecanismos presentes en la aleación
FeRh, material magnético de interés en
tecnologías de la información”**

Lic. María Julia Jiménez

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2019

A mis padres

porque les pedí alas para volar

y me dieron las de un cóndor.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/..../..... , mereciendo la calificación de(.....)

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física durante el período comprendido entre el 01/04/2015 y el 20/12/2019, bajo la dirección de la Dra. Gabriela F. Cabeza.

Lic. María Julia Jiménez

Soñar el sueño imposible,
combatir al enemigo imbatible,
soportar el dolor insoportable,
correr a donde los valientes no se atreven a ir.
Corregir el mal incorregible,
Amar puramente en la distancia,
intentar cuando tus brazos están ya muy cansados
alcanzar la estrella inalcanzable.
Ésta es mi búsqueda:
seguir a esa estrella,
no importa que no haya esperanza,
no importa lo lejos que esté.
Luchar por lo correcto,
sin duda o pausa,
estar dispuesto a adentrarse en el infierno
por una causa celestial.
Y sé que solamente habré acertado
en esta gloriosa búsqueda
cuando mi corazón yazca en paz y en calma
cuando me eche a descansar.
Y el mundo será mejor porque
un hombre, despreciado y cubierto de cicatrices,
aún se esforzó con su último ápice de coraje
en alcanzar la estrella inalcanzable.

El hombre de La Mancha

Mitch Leigh - Joe Darion

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres por el apoyo constante, la palabra de aliento, el trabajo duro y la audacia de animarme a seguir este camino. Jamás me han dicho que no puedo hacer algo y sé bien que a veces con dolor sacrificaron sus plumas para hacer mis alas más fuertes y grandes. En éstas líneas les expreso mi más profundo agradecimiento y respeto. En segundo lugar, se encuentra mi tía Clarita, que ha sido y sigue siendo la gran benefactora y un enorme soporte para el estudio, para que podamos concretar nuestras metas con mis hermanos. Le agradezco por enseñarme con ejemplos constantes el valor de la generosidad. Toda mi familia ha soportado mis largas ausencias en las jornadas de estudio universitario y luego el desarraigo de una hija que se fue a concretar sus metas. Les pido disculpas por mis ausencias y mis errores, pero todos supimos siempre que, como dice el abuelo Toto, nada se consigue en esta vida sin sacrificio.

Quiero agradecerle a Gabriela Cabeza por haber confiado en mí sin conocerme, por haber esperado, por la paciencia y por estos cinco años de trabajo duro. A Fernando Caba por estar siempre dispuesto a responder mis preguntas sobre el cluster, sobre como correr los programas, de principio a fin en mi trabajo de doctorado.

Cuando llegué a la Universidad Nacional del Sur no sabía bien que esperar, con qué me iba a encontrar, pero no solo me encontré con un perfecto ejemplo de universidad pública, gratuita y de excelencia, sino que encontré un tremendo capital humano. Y fueron esos momentos más duros, donde el cariño de la gente se hizo presente. Quiero agradecer a los becarios que caminaron conmigo el camino del doctorado, por sus palabras de aliento, sus consejos, sus aportes, por enseñarme y por hacerme mejor persona. Nada hubiese sido igual sin su apoyo.

La Universidad Nacional de Tucumán me formó como física y estoy muy agradecida. Yo, que provengo de una ciudad pequeña en el corazón de una de las provincias más pobres del país, tengo el privilegio de acceder con este trabajo al nivel de educación más alto que una persona puede acceder. Es un privilegio y una enorme responsabilidad y estoy agradecida a mi país por esto.

Cuando me recibí de licenciada en Física, Victoria Ale, mi gran amiga, me regaló este texto de J. Suarez para que nunca olvidemos de dónde venimos. Le agradezco por compartir conmigo tan ciertas palabras: “Cuando asistas a la universidad ten presente que manos de albañiles la construyeron, que detrás de cada libro hay manos de tipógrafos que aunque no te conocen, piensan en ti en cada letra que colocan, que detrás de una regla de cálculo, de una probeta y hasta del lápiz que ocupes: hay manos de obreros. No los defraudes dándoles la espalda. Si algún día te toca anteponerle a tu nombre la palabra "doctor" o "licenciado" que no sea para entrar en alianza con un gánster”.

Expreso mi gratitud para el Instituto de Física del Sur, CONICET-UNS no solo por formarme a través de la beca que se me otorgó, sino por el capital humano que hay dentro. Muchas gracias a Carla Tuma y Juliana Tarayre por ayudarme en todo momento y a Sebastián Otranto por la enorme ayuda que me ha brindado estos años.

Manifiesto mis respetos y admiración para Alejandro Butera, que me recibió en su laboratorio y con paciencia ha compartido su tiempo y sus conocimientos que han sido de mucha utilidad para mi formación.

Por último, quiero agradecerle a Santiago Iralde el enorme apoyo en los meses largos de escritura de esta tesis. Por comprenderme y acompañarme en este camino que es hermoso, pero muchas veces también es ríspido.

Nuestro idioma tiene un extenso vocabulario, pero no existe una palabra que describa correctamente el sentimiento profundo de gratitud que tengo. Muchas gracias. -

RESUMEN

El objetivo de esta tesis es estudiar en forma teórica las propiedades estructurales, energéticas, termodinámicas y magnéticas de la aleación FeRh utilizando cálculos de primeros principios, debido a su notable transición de fase de primer orden desde el estado antiferromagnético (AFM) al ferromagnético (FM) a temperatura cercana a la del ambiente.

Para ello se analizó el caso del FeRh *bulk* extendiendo el estudio a las superficies aisladas en las direcciones cristalográficas [001], [110] y [111] y luego a los films soportados en epitaxis sobre el óxido MgO(001).

Los resultados estructurales y magnéticos indican que la transición metamagnética es acompañada por un aumento del 2.4% en el volumen de la celda, de un 9.6% en el momento magnético de espín del Fe y lo más importante, de la aparición del momento magnético del Rh.

A pesar de lo originalmente publicado en la literatura, la fase AFM muestra una distorsión de celda cúbica a tetragonal y a ortorrómbica, resolviendo las inestabilidades observadas en las curvas de las estructuras de bandas de fonones de la estructura cúbica correspondiente. La estabilidad de la configuración AFM ortorrómbica se corroboró con simulaciones de dinámica molecular.

A partir de los espectros fonónicos se obtuvieron las propiedades térmicas del sistema. Los estudios se complementan con el análisis de las propiedades termoeléctricas de la aleación.

Para los films ultradelgados la estabilidad relativa de los crecidos en las direcciones [001] y [110] es similar. Por el contrario, los films generados en la dirección [111] presentan valores menos favorables en términos energéticos. En particular, para los films FeRh(001), el análisis de energía de anisotropía magnetocristalina indica que la magnetización perpendicular al plano resulta ser la más favorable, salvo para la terminación de films en Rh, configuración AFM, donde se observa una proyección de la magnetización en el plano.

En el caso de los films soportados, resultan más favorables las terminaciones en Fe con menores energías de adhesión. En función de todo lo analizado se puede concluir que los films terminados en Rh presentan en la mayoría de los casos comportamientos

inestables y hasta impredecibles dependiendo de la cantidad de capas de Rh que conforman el film.

ABSTRACT

The objective of this thesis is to perform a theoretical study of the structural, energetic, thermodynamic and magnetic properties of the FeRh alloy using first principle calculations, due to its remarkable first-order phase transition from the antiferromagnetic state (AFM) to the ferromagnetic (FM) at a temperature close to that of the environment.

It is for this reason that the case of FeRh bulk was analyzed, extending the study to the isolated surfaces in the crystallographic directions [001], [110] and [111] and then to the films supported in epitaxis on MgO(001) oxide.

The structural and magnetic results indicate that the metamagnetic transition is accompanied by a 2.4% increase in cell volume, a 9.6% in the magnetic spin moment of Fe atom and, most importantly, the appearance of the Rh magnetic moment.

Despite what was originally published in the literature, the AFM phase shows a distortion of cubic cell to tetragonal and orthorhombic, resolving the instabilities observed in the phonon band structures of the corresponding cubic structure. The stability of the orthorhombic AFM configuration was corroborated with molecular dynamics simulations.

The thermal properties of the system were obtained from the phonon spectra. The studies are complemented by the analysis of the thermoelectric properties of the alloy.

For ultra-thin films, the relative stability of the films grown in [001] and [110] directions are similar. On the contrary, films generated in the [111] direction present less favorable energy values. In particular, for FeRh(001) films, the magnetocrystalline anisotropy energy analysis indicates that the magnetization perpendicular to the plane

is found to be the most favorable, except for films -Rh terminated, AFM configuration, where a projection of the magnetization is observed in the plane.

In the case of supported films, those -Fe terminated with lower adhesion energies are more favorable. Based on everything analyzed, it can be concluded that -Rh terminated films present in most cases unstable and even unpredictable behaviors depending on the number of Rh layers that make up the film.

ÍNDICE

1	Introducción.....	1
1.1	Materiales de interés en tecnologías de la información.....	1
1.2	La aleación FeRh.....	2
1.3	Films delgados.....	7
1.4	Objetivos generales.....	10
1.5	Referencias	10
2	Métodos teóricos.....	17
2.1	Métodos <i>ab initio</i>	17
2.2	Teoría del Funcional de la Densidad.....	19
2.3	Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad.....	20
2.4	Bases de ondas planas.....	22
2.5	Pseudopotenciales.....	25
2.6	Funcionales de correlación e intercambio.....	26
2.6.1	Aproximación local de la densidad.....	27
2.6.2	Aproximación del gradiente generalizado.....	28
2.7	Código VASP.....	29
2.8	Densidad de estados.....	30
2.9	Estructura de bandas.....	30
2.10	Análisis de cargas.....	32
2.11	Detalles computacionales.....	33
2.12	Código PHONOPY.....	33
2.12.1	Aproximación armónica.....	33
2.12.2	Cálculo de frecuencias.....	36
2.13	BoltzTraP.....	37
2.14	Referencias	38
3	Aleación FeRh.....	43
3.1	Motivación.....	43
3.2	Objetivos.....	43
3.3	Detalles computacionales.....	43
3.4	Aleación FeRh.....	46
3.4.1	FeRh ferromagnético.....	46
3.4.2	FeRh antiferromagnético.....	48
3.4.3	FeRh no magnético.....	52
3.5	Análisis de las propiedades de la aleación.....	53
3.5.1	Módulo de bulk.....	53
3.5.2	Estructura electrónica.....	55
3.5.3	Propiedades termodinámicas.....	59
3.5.4	Propiedades termoeléctricas y de transporte.....	68
3.5.5	Dinámica molecular.....	75
3.6	Resultados generales y conclusiones.....	77
3.7	Referencias	79
4	Films ultradelgados FeRh.....	84
4.1	Motivación.....	84
4.2	Objetivos.....	84
4.3	Modelado de los films.....	84

4.4	Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los films.....	86
4.4.1	FeRh(001)	86
4.4.2	FeRh(110)	93
4.4.3	FeRh(111)	99
4.5	Energía superficial	104
4.6	Energía magnética.....	107
4.7	Anisotropía magnetocristalina.....	108
4.8	Conclusiones.....	110
4.9	Referencias	113
5	Films ultradelgados FeRh soportados sobre MgO.....	114
5.1	Motivación.....	114
5.2	Objetivos.....	114
5.3	Modelado del sistema FeRh/MgO(001).....	114
5.4	Análisis de resultados.....	117
5.4.1	Propiedades magnéticas y estructurales.....	117
5.4.2	Propiedades energéticas.....	125
5.4.3	Propiedades electrónicas.....	129
5.5	Conclusiones.....	133
5.6	Referencias	136
6	Conclusiones generales.....	139
7	Producción.....	142

Introducción

1.1. Materiales de interés en tecnologías de la información

La ciencia de los materiales es un conjunto vinculado entre la ciencia y la ingeniería, que relaciona el acomodamiento de los átomos de la materia con las propiedades macroscópicas de ésta. A principios del siglo pasado, cuando se consiguió cierto entendimiento de la cristalografía, la física atómica y del estado sólido, el arte de la metalurgia se convirtió en ciencia permitiendo modificar las propiedades de la materia. Es por esto que el entrecruzamiento de la cultura, los materiales y la tecnología ha sido característico del paso del hombre a través del tiempo [1]. No es casual que los estudios del desarrollo del hombre se caracterizan con periodos relacionados con los materiales (piedra, bronce, hierro), en consecuencia, conocer este devenir, las propiedades y características de los materiales más relevantes, su manipulación pertinente y su influencia en la vida personal y social asume un carácter singular.

En términos económicos, el crecimiento de los países en las últimas tres décadas se atribuye a su importancia en la tecnología, porque otorgó una lógica de desarrollo y crecimiento distinta y aceleradora comparada con prácticas aplicadas anteriormente, como la producción agropecuaria o industrial, por mencionar algunas. En torno a estas nuevas tecnologías, una premisa fundamental de los últimos años es la tendencia a aumentar el contenido de la información, disminuir el consumo de energía y desarrollar materiales que cumplan ambos requisitos. Es por esto, que el continuo avance de la tecnología hace necesario el desarrollo de materiales capaces de adaptarse a requerimientos cada vez más específicos debido a la omnipresencia de la tecnología en la vida cotidiana y su alto impacto en la economía mundial. En particular, para los materiales empleados en tecnologías de la información, la caracterización completa: química, estructural, electrónica, magnética y termodinámica es de suma importancia porque la factibilidad para controlar y manipular las propiedades magnéticas convierte a los materiales como candidatos interesantes para aplicaciones de interés en tecnologías de la información [2], como en memorias de computadoras, sensores y disparadores, dispositivos magneto-electrónicos y opto-electrónicos, nanotecnología, medios de grabación magnética térmicamente asistidos [3,4], grabación magnética de

ultra alta densidad o medios de almacenamiento de memoria magneto-óptica, magneto-electrónica [5], grabación magnética inducida por calor (HAMR) [6,7], espintrónica antiferromagnética [8,9], memorias magnéticas que dependen de la forma (MSM) [10], resistencia de memoria antiferromagnética [11], por nombrar algunas de ellas. La búsqueda de nuevas estructuras ricas en Fe ha prevalecido en el tiempo por sus propiedades magnéticas y las consideraciones estratégicas en la elección de otros elementos en combinación con el progreso en nanotecnología experimental, han llevado a un renovado interés en este campo de investigación. Los compuestos binarios de Fe con Pt [12], Pd e Ir [10,13–15], y Rh son potenciales candidatos a imanes permanentes con interés no solo en el magnetismo permanente sino también en otras áreas como la grabación magnética de ultra alta densidad y los medios de almacenamiento de memoria magnética o magneto-óptica.

En particular, la aleación equiatómica FeRh ha atraído una mayor atención debido a su transformación metamagnética de FM a AFM a medida que se incrementa la temperatura y es objeto de estudio en este trabajo.

1.2. La aleación FeRh

Como se acaba de mencionar la aleación equiatómica FeRh presentada en la figura 1.1, ha sido muy estudiada desde que Fallot en 1938 [16] descubrió su notable transición de fase de primer orden desde el estado antiferromagnético (AFM) al ferromagnético (FM) a medida que la temperatura aumentaba. Simplemente a modo de introducción puede mencionarse que el FM es un ejemplo típico de fenómeno cooperativo, que significa la aparición de cierto orden en un sistema debido a la interacción de las partículas del mismo. La magnetización espontánea es una clase de orden que es mantenido por la interacción de los átomos, es decir, es un efecto colectivo. Por el contrario, si los momentos locales individuales suman un momento total cero, y no existe una magnetización espontánea para revelar el ordenamiento microscópico estamos en presencia de un estado AFM.

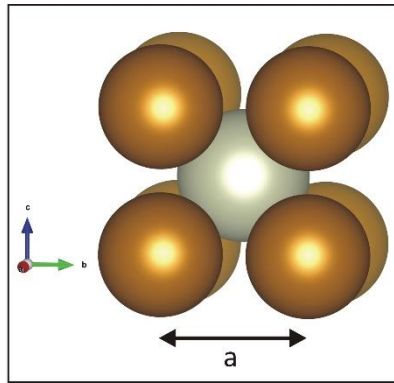


Figura 1.1: Estructura cristalina de la aleación FeRh con composición equiatómica. En dorado los átomos de Fe y en gris el átomo de Rh.

El diagrama de fases completo del sistema, figura 1.2, se publicó en 1984 por Swartzendruber [17] y fue modificado por el mismo autor en 1992. Las principales fases son:

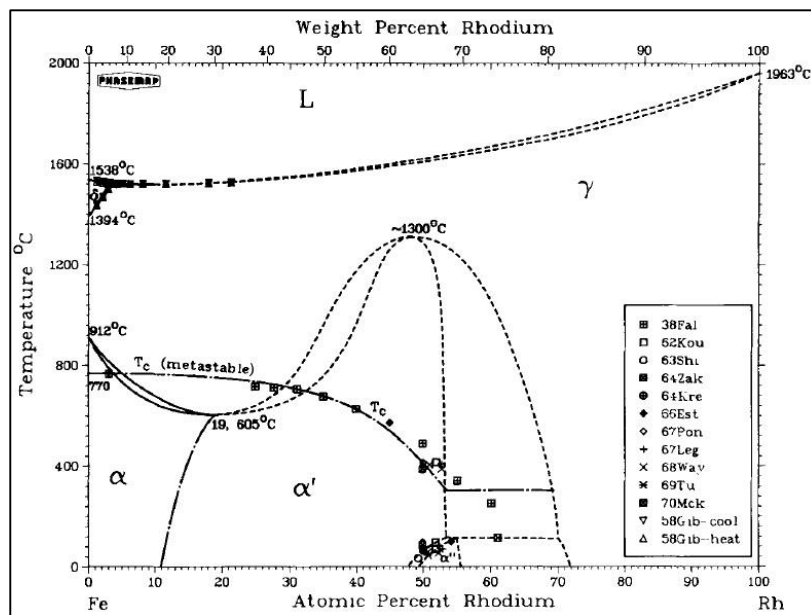


Figura 1.2: Diagrama de fases propuesto por Swartzendruber [17].

- Fase líquida (L),
- Fase sólida fcc (γ), la cual se presenta con un rango completo de solubilidad entre aproximadamente 1300 °C y 1394 °C (1573 y 1666 K),
- Fase bcc (δ) a alta temperatura, con una solubilidad de hasta 3 % at. Rh,
- Fase bcc (α) de baja temperatura, ferromagnética,
- Fase ordenada (α') con estructura tipo CsCl (B2), ferromagnética,
- Fase con estructura tipo CsCl (B2), que presenta una transición de fase de primer orden antiferromagnética (α'') \leftrightarrow ferromagnética (α').

La tabla 1.1 indica las composiciones a las que se encuentran dichas fases, así como el símbolo de Pearson y el Grupo Espacial al cual pertenecen.

Tabla 1.1: Composiciones y estructuras cristalinas del diagrama de fases Fe-Rh [17].

Fase	Composición - % at Rh	Símbolo de Pearson	Grupo Espacial	Tipo de estructura
(δ Fe)	0 a 3	cI2	<i>Im3m</i>	W
(γ Fe,Rh)	0 a 100	cF4	<i>Fm3m</i>	Cu
(α Fe)	0 a 19	cI2	<i>Im3m</i>	W
α'	11 a 55	cP2	<i>Pm3m</i>	CsCl
α'' Fe (celda química)	48 a 55	cP2	<i>Pm3m</i>	CsCl
α'' Fe (celda magnética)	48 a 55	cF16	<i>Fm3m</i>	AlCu ₂ Mn

En la composición equiatómica hay dos fases magnéticas, la fase α'' que es AFM y la fase α' que es FM. La aleación cristaliza en un sistema cúbico, con estructura cristalina B2, tipo CsCl cuyos parámetros de red son $a = 2.987 \text{ \AA}$ (AFM) y $a = 2.997 \text{ \AA}$ (FM) [17]. La transformación de fase sucede a temperaturas cercanas a los 400 K, sin cambio en la estructura. Como se puede observar en el diagrama de fases, la temperatura de transición decae cuando el contenido de rodio disminuye. Diagramas de fases más recientes fueron publicados por Balun y col. [18] y Okamoto [19].

En 1992, Moruzzi y Marcus [20] publicaron cálculos de primeros principios del sistema considerando que la transición magnética AFM a FM ocurre a medida que la temperatura aumenta y estudiaron las estabildades de estas fases magnéticas comparando dos configuraciones AFM, que se denominan Tipo I y Tipo II. Los momentos magnéticos son colineales para los átomos de Fe y Rh en ambas fases y sus valores son $\pm 3 \mu_B$ y $0 \mu_B$ (AFM) y $3 \mu_B$ y $1 \mu_B$ (FM), respectivamente. Según sus resultados, el parámetro de red y la estructura cristalina no cambian (sigue siendo CsCl) durante la transición de fase a 340 K. Recientemente, Kim y col. [21], propusieron cuatro configuraciones denominadas como C, A (Tipo I), G (Tipo II) y A', como se indican en la figuras 1.3 (a), (b), (d) y (e), respectivamente. La figura 1.3 (c) muestra la fase FM. Los autores abrieron la discusión a la posibilidad de que, durante la transición de fase magnética, exista un cambio en la estructura cristalina de cúbica a tetragonal u ortorrómbica, a pesar de ser una transición de fase orden-orden.

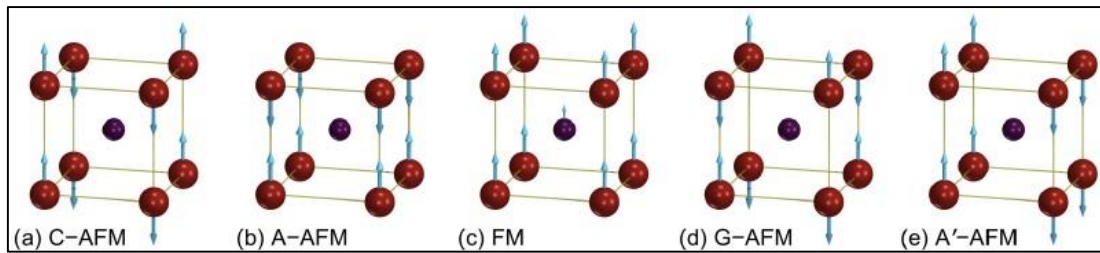


Figura 1.3: Estructuras FeRh FM y AFM propuestas por Kim y colaboradores [21]. Los átomos de Fe se ubican en los vértices y los átomos de Rh en el centro de la celda unidad. Las flechas \uparrow / \downarrow indican los momentos magnéticos up y down, respectivamente.

Una característica interesante de este sistema es que la temperatura de transición magnética es cercana al valor de la temperatura ambiente. Sin embargo, el origen de la transición metamagnética y el valor del momento magnético de los átomos de Rh en la aleación ha sido un tema de amplio debate en los últimos años.

Las primeras explicaciones sobre este comportamiento inusual en la transición de fase magnética se basó en el modelo fenomenológico de inversión de intercambio de Kittel [22], pero como esta transición va acompañada de un aumento isotrópico del volumen de la celda, de alrededor del 1% [23] y de un gran cambio en la entropía alrededor de 13-19 J/kgK [24–26], el modelo no puede explicar correctamente este cambio. Estudios posteriores [27–29] relacionaron este cambio entrópico, principalmente, por la contribución electrónica asociada a las fluctuaciones de los espines de los átomos de Rh, pieza clave para la inducción de un momento magnético distinto de cero y la estabilización de la fase FM [26,28,29]. Stam y colaboradores [30] presentaron un estudio detallado de los momentos magnéticos orbitales y de espín de la aleación en función de la temperatura. Un análisis teórico profundo de la física del sistema fue llevado a cabo por Sandratskii y Mavropoulos [31], comparando el modelo de Kittel con los de Gruner y col. [32], Ju y col. [33] y Gu y Antropov [34], demostrando que la transición de fase magnética del sistema no puede explicarse mediante el criterio de Stoner-Wohlfarth [35] sino que hay un desdoblamiento implícito de los espines de los átomos de Rh (*implicit spin splitting*) en la fase AFM, resultando en una polarización intratómica de los espines, como consecuencia de la fuerte hibridación entre los estados del Fe y los del Rh, de modo tal que los estados electrónicos del Rh no promedian la influencia de las dos subredes de Fe con momentos magnéticos opuestos, sino que aparece como resultado de la compensación de dos polarizaciones opuestas

de espín en diferentes partes del volumen atómico. Esta situación permite que los átomos de Rh adquieran momento magnético a temperaturas bajas, en contraste con la teoría de Stoner, donde el orden de magnitud serían de miles de kelvins [31].

Otra característica a destacar es que durante la transición de fase, se produce un cambio significativo en la resistividad [36,37] y en el calor específico [28,32,38] donde el coeficiente de Sommerfeld (γ) del calor específico a bajas temperaturas es aproximadamente seis veces más chico en la fase AFM que en la FM. Gu y Antropov [34] mediante cálculos DFT investigaron la transición de fase magnética, proponiendo que la misma se debe principalmente a excitaciones de ondas de espín (*spin wave excitations*). Por su parte, Tu y colaboradores [28] consideran que la diferencia de entropía electrónica conduce a la transición de fase magnética. Cooke y col. [39] estudiaron experimentalmente las propiedades termodinámicas de la misma. Midieron el calor específico de la aleación en función de la temperatura para compararlo con el pico predicho por Richardson y col. [24] en la transición de fase, y calcularon la contribución magnética al calor específico. Los autores concluyeron que la diferencia de entropía electrónica contribuye menos a la transición de fase que la contribución magnética.

Con respecto a las propiedades de transporte dependientes de la temperatura, Mankovsky y col. [40] observaron que las mismas aumentan y luego caen abruptamente en la temperatura de transición de fase. Demostraron la importancia de la estructura electrónica al nivel de Fermi de los dos estados magnéticos ordenados y la contribución de la temperatura al desorden magnético en las proximidades de la temperatura de transición y su influencia en la resistividad. Baranov y Baranova [15] doparon la aleación FeRh sustituyendo átomos de Fe por Ni y de Rh por Pd e Ir y midieron cómo pequeños cambios en la concentración de electrones *3d*, *4d* y *5d* por las sustituciones cambian las propiedades del material, entre ellas, la resistividad eléctrica y la transición de fase magnética. Por su parte, Kobayashi y col. [41] midieron el cambio de signo de la potencia termoeléctrica y el coeficiente Hall a través de la transformación metamagnética y notaron que el coeficiente electrónico del calor específico aumentaba notablemente. Ellos asociaron estos resultados de magnetoresistencia gigante a la reconstrucción de la

superficie de Fermi a través de la transición AFM-FM en aleaciones FeRh con 3.5% atómico de Ni en sitios de Fe.

Respecto de las impurezas, se puede mencionar que la transición de fase AFM-FM es muy sensible al dopaje con otros metales como el Ir, Pt, Pd [25,28,38,42], Ni [15], Ga en forma de heteroestructuras [43] así como a los propios defectos en la estructura [44].

Es por esta razón que es necesario un estudio teórico detallado de las propiedades estructurales, químicas y físicas, no solo para avanzar en la comprensión del funcionamiento de estos sistemas, sino también para proponer nuevos sistemas con propiedades similares.

1.3. Films delgados

Debido a los altos costos del rodio, es tecnológicamente inviable fabricar dispositivos a gran escala que contengan a la aleación FeRh, sumado a los argumentos de escalamiento tradicional que implican que sería necesario emplear capas muy delgadas para aplicaciones tecnológicas [54]. Es por esto, que en los últimos años sus propiedades se han estudiado en forma de films delgados y películas depositadas sobre diferentes sustratos como MgO, Al₂O₃, zafiro, W, Si [48,53].

Por ejemplo, Martí y colaboradores [11] demostraron que es posible el proceso de leer y escribir en el estado antiferromagnético de films de FeRh, ampliando la disponibilidad de materiales para dispositivos de almacenamiento. Sumado a esto, Moriyama [45] realizó operaciones secuenciales de escritura-lectura en memorias resistivas antiferromagnéticas.

Otra característica a tener en cuenta es el espesor del film y su influencia en las propiedades. Por ejemplo, Barton [46] demostró que las propiedades magnéticas de los films ultradelgados de FeRh crecidos sobre MgO son altamente dependientes del espesor (la temperatura de transición aumenta a medida que el espesor del film decrece), de la terminación de las superficies, cuando el espesor es del orden de 5-8 monocapas, y que las tensiones debido a los sustratos inducen capas

antiferromagnéticas. Sin embargo, Han y colaboradores [47] demostraron que a medida que el espesor del film decrece, también lo hace la temperatura de transición. Otros estudios experimentales, como el de Sharma y col. [37], indican que el espesor del film y el soporte ejercen una influencia significativa en la estabilización de las fases magnéticas y en la temperatura de transición.

Mediante cálculos DFT, Bordel [48] mostró que la reorientación de los espines en los films delgados resulta de la modificación de la estructura electrónica debido a la distorsión tetragonal de la red como consecuencia del sustrato, que conducen a diferentes anisotropías magnetocristalinas (MCA), lo que lleva a diferencias de energías entre estados con direcciones de magnetización fuera y en el plano. Los parámetros de red reportados son $a_{AFM} = b_{AFM} = 2.980 \text{ \AA}$, $c_{AFM} = 3.004 \text{ \AA}$ con momentos magnéticos de $3.139 \mu_B$ y $0.000 \mu_B$ para la fase AFM y $a_{FM} = b_{FM} = 2.980 \text{ \AA}$, $c_{FM} = 3.028 \text{ \AA}$ con momentos magnéticos de $3.228 \mu_B$ y $1.016 \mu_B$ para la fase FM. Es importante destacar que, en estos resultados, para los films crecidos sobre MgO por *magnetron sputtering* (MS) la magnetización está en el plano, pero para los films crecidos sobre MgO mediante *ion beam assisted deposited* (IBAD) la magnetización está fuera del mismo.

La influencia del soporte fue también estudiada por Ceballos [49] quien analizó los efectos de las tensiones y del espesor de los films soportados sobre diferentes sustratos, en la temperatura de transición AFM-FM. En el estado FM, cuando se tensionan los films, las configuraciones de espines se encuentran en el plano, mientras que cuando se comprimen las superficies, éstos son fuera del mismo. Un efecto contrario se observa en los films AFM. Esto concuerda con lo observado por Bordel y colaboradores [48].

Zheng [50] investigó teóricamente el efecto de las tensiones por crecimiento epitaxial de la heteroestructura ultradelgada $FeRh_{AFM}/MgO$, reportando que bajo compresión, el sistema presenta gran anisotropía magnetocristalina y que el eje fácil de magnetización se encuentra en el plano. Cuando se tensiona el film, se induce un eje fácil de magnetización desde el plano hasta fuera del mismo.

Cao [51] estudió experimentalmente el comportamiento de la magnetización de los films, calculando la anisotropía magnética inducida por la deformación debido a la expansión del volumen en la transición de fase AFM-FM. La anisotropía magnética está dada por la ecuación $K_{\sigma} = 3/2 \lambda_s \sigma$ y es negativa porque el esfuerzo σ es positivo y el coeficiente de magnetostricción lineal λ_s es negativo. El hecho de que K_{σ} sea negativa implica que la anisotropía magnética presenta un eje fácil de magnetización en la dirección normal a la superficie del film.

Pressaco y col. [52] modelaron la superficie FeRh(100) empleando DFT-LDA para obtener una descripción microscópica de la estructura que estudiaron experimentalmente. Los resultados obtenidos indican que en los films con configuraciones AFM, los momentos magnéticos de los átomos de Rh siempre tienden a cero, independientemente de los valores iniciales impuestos. Esto se explica por la frustración magnética inducida por la hibridización entre los átomos de Rh con los átomos de Fe que poseen momentos magnéticos opuestos en posiciones equidistantes. Esto ha sido también reportado por Sandratskii [31] y por Kudrnovsky en el *bulk* mediante cálculos de primeros principios [53].

En la misma línea, mediante cálculos DFT, Sakhraoui [54] calculó las propiedades electrónicas y magnéticas de FeRh/MgO (001), prestando atención en las terminaciones de ambas superficies. De acuerdo a sus resultados, la superficie más estable es la que contiene los átomos de Fe en posiciones *top* respecto a los átomos de Mg. Fan [55] observa ferromagnetismo en las interfases de los films FeRh depositados sobre MgO (001) a 80 K y explica que este fenómeno metastable se observa en films delgados AFM con espesor $< 100 \text{ \AA}$ en las regiones tensionadas del film debido al sustrato.

La interfase metal/óxido tiene un rol importante en la durabilidad de los films depositados sobre sustratos. Esto es de importancia primordial para muchas aplicaciones tecnológicas porque el rendimiento y la fiabilidad de los dispositivos microelectrónicos que contienen estructuras de films delgados con multicapas, están fuertemente influenciadas por la adhesión ya que depende directamente de las fuerzas interatómicas e intermoleculares. Uno de los principales factores que controla la durabilidad de un film es la adhesión entre el sustrato y su cubrimiento superficial [56].

La adhesión es, por lo general, un requerimiento fundamental para la mayoría de los sistemas film-sustrato debido a que una buena adhesión es importante en la mayoría de estos sistemas y depende de cómo este sistema quiere ser usado. Para una mejor adhesión, el material del film debería enlazarse químicamente con la superficie del sustrato [57]. Para el crecimiento epitaxial de FeRh sobre MgO, varios autores, tales como Barton y colaboradores [46] y Ceballos [49] muestran que los efectos de tensiones afectan la nucleación de la transición de fase metamagnética de primer orden. Este punto es de gran interés para los fabricantes porque las películas se crecen sobre un sustrato y podrían separarse fácilmente si la adhesión no es significativa.

1.4. Objetivos generales

El objetivo principal de esta tesis es realizar un estudio teórico riguroso utilizando herramientas de primeros principios para determinar las propiedades estructurales de la aleación FeRh, tanto en forma masiva (*bulk*) como en films delgados aislados y soportados. Con estos resultados, se pretende mejorar los conocimientos teóricos tanto de la estructura como de las propiedades que pueden ser útiles en la preparación de estos materiales.

El desarrollo de esta tesis consta de siete capítulos. Luego de la introducción, se presenta un resumen del método teórico empleado. En el capítulo 3 se muestran los resultados del estudio de la aleación FeRh. En el capítulo 4 se estudian los films ultradelgados FeRh aislados, crecidos en diferentes direcciones cristalográficas. La influencia del soporte (MgO) sobre los films se analiza en el capítulo 5 y las conclusiones finales se presentan en el capítulo 6. Finalmente, la producción resultante a este trabajo de tesis se presenta en el capítulo 7.

La transferencia de estos conocimientos a la industria de tecnología de la información se contempla como un objetivo general a largo plazo.

1.5. Referencias

- [1] J.-C. Zhao, *Methods for Phase Diagram Determination*, Elsevier Science Published, 2007.

- [2] A. Moser, T. Kentaro, T.M. David, A. Manfred, S. Yoshiaki, I. Yoshihiro, S. Shouheng, E.F. Eric, Magnetic recording: advancing into the future, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002) R157. <http://stacks.iop.org/0022-3727/35/i=19/a=201>.
- [3] J.-U. Thiele, S. Maat, E.E. Fullerton, FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2859–2861. doi:10.1063/1.1571232.
- [4] S.R. Cumpson, P. Hidding, R. Coehoorn, A hybrid recording method using thermally assisted writing and flux sensitive detection, *IEEE Trans. Magn.* 36 (2000) 2271–2275. doi:10.1109/20.908391.
- [5] R.O. Cherifi, V. Ivanovskaya, L.C. Phillips, A. Zobelli, I.C. Infante, E. Jacquet, V. Garcia, S. Fusil, P.R. Briddon, N. Guiblin, A. Mougin, A.A. Ünal, F. Kronast, S. Valencia, B. Dkhil, A. Barthélémy, M. Bibes, Electric-field control of magnetic order above room temperature, *Nat. Mater.* 13 (2014) 345–351. doi:10.1038/nmat3870.
- [6] E.E. Fullerton, D.T. Margulies, M.E. Schabes, M. Carey, B. Gurney, A. Moser, M. Best, G. Zeltzer, K. Rubin, H. Rosen, M. Doerner, Antiferromagnetically coupled magnetic media layers for thermally stable high-density recording, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3806–3808. doi:10.1063/1.1329868.
- [7] M.H. Kryder, E.C. Gage, T.W. Mcdaniel, W.. Challener, R.E. Rottmayer, G. Ju, Y.-T. Hsia, M.F. Erden, Heat Assisted Magnetic Recording, in: *Proc. IEEE, 2008*: pp. 1810–1835. doi:10.1109/jproc.2008.2004315.
- [8] T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, J. Wunderlich, Antiferromagnetic spintronics, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016) 231–241. doi:10.1038/nnano.2016.18.
- [9] C. Song, Y. You, X. Chen, X. Zhou, Y. Wang, F. Pan, How to manipulate magnetic states of antiferromagnets, *Nanotechnology.* 29 (2018) 112001. doi:10.1088/1361-6528/aaa812.
- [10] I. Opahle, K. Koepernik, U. Nitzsche, M. Richter, Jahn-Teller-like origin of the tetragonal distortion in disordered Fe-Pd magnetic shape memory alloys, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 10–13. doi:10.1063/1.3086878.
- [11] X. Marti, I. Fina, C. Frontera, J. Liu, P. Wadley, Q. He, R.J. Paull, J.D. Clarkson, J.

- Kudrnovský, I. Turek, J. Kuneš, D. Yi, J.H. Chu, C.T. Nelson, L. You, E. Arenholz, S. Salahuddin, J. Fontcuberta, T. Jungwirth, R. Ramesh, Room-temperature antiferromagnetic memory resistor, *Nat. Mater.* 13 (2014) 367–374.
doi:10.1038/nmat3861.
- [12] J.M. MacLaren, R.R. Duplessis, R.A. Stern, S. Willoughby, First principles calculations of FePt, CoPt, Co₃Pt, and Fe₃Pt alloys, *IEEE Trans. Magn.* 41 (2005) 4374–4379. doi:10.1109/TMAG.2005.854755.
- [13] S. Yuasa, H.M. Y. Otani, A. Sakuma, Magnetic Properties of bcc FeRh_{1-x}M_x Systems, *IEEE Transl. J. Magn. Japan.* 9 (1994) 202–209.
doi:10.1109/TJMJ.1994.4565981.
- [14] S. Yuasa, H. Miyajima, Y. Otani, A. Sakuma, Magnetism of Body-Centered Tetragonal FeRh_{1-x}Pd_x Alloys (I) Magnetic Properties, *J. Phys. Soc. Japan.* 64 (1995) 4906–4913. doi:https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.4906.
- [15] N. V. Baranov, E.A. Barabanova, Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds, *J. Alloys Compd.* 219 (1995) 139–148.
doi:10.1016/0925-8388(94)01375-6.
- [16] M. Fallot, Les alliages du fer avec les métaux de la famille du platine, *Ann. Phys. (Paris).* 11 (1938) 291–332. doi:10.1051/anphys/193811100291.
- [17] L.J. Swartzendruber, The Fe-Rh (Iron-Rhodium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 5 (1986) 456–462.
- [18] J. Balun, L. Eleno, G. Inden, Phase equilibria in the Fe-Rh-Ti system I. Experimental results, *Intermetallics.* 15 (2007) 1237–1247.
doi:10.1016/j.intermet.2007.03.002.
- [19] H. Okamoto, Fe-Rh (Iron-Rhodium), *J. Phase Equilibria Diffus.* 32 (2011) 472.
doi:10.1007/s11669-011-9934-6.
- [20] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 409–457. doi:10.1007/978-3-7091-6294-1_13.
- [21] J. Kim, R. Ramesh, N. Kioussis, Revealing the hidden structural phases of FeRh, *Phys. Rev. B.* 94 (2016) 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.94.180407.

- [22] C. Kittel, Model of Exchange-Inversion Magnetization, *Phys. Rev.* 120 (1960) 335–342.
- [23] I. Radu, C. Stamm, N. Pontius, T. Kachel, P. Ramm, J.U. Thiele, H.A. Dürr, C.H. Back, Laser-induced generation and quenching of magnetization on FeRh studied with time-resolved x-ray magnetic circular dichroism, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.81.104415.
- [24] M.J. Richardson, D. Melville, J.A. Ricodeau, Specific heat measurements on an Fe Rh alloy, *Phys. Lett. A.* 46 (1973) 153–154. doi:10.1016/0375-9601(73)90071-6.
- [25] J.S. Kouvel, Unusual nature of the abrupt magnetic transition in FeRh and its pseudobinary variants, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1257–1258. doi:10.1063/1.1708424.
- [26] M.P. Annaorazov, S.A. Nikitin, A.L. Tyurin, K.A. Asatryan, A.K. Dovletov, Anomalously high entropy change in FeRh alloy, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1689–1695. doi:10.1063/1.360955.
- [27] S. Polesya, S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, J. Minár, H. Ebert, Finite-temperature magnetism of FeRh compounds, *Phys. Rev. B.* 93 (2016) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.93.024423.
- [28] P. Tu, A.J. Heeger, J.S. Kouvel, J.B. Comly, Mechanism for the first-order magnetic transition in the FeRh system, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 1368–1369. doi:10.1063/1.1657670.
- [29] J.B. Mckinnon, D. Melville, E.W. Lee, The antiferromagnetic-ferromagnetic transition in iron-rhodium alloys, *J. Phys. C Solid State Phys.* 3 (1970) 46–58. doi:10.1088/0022-3719/3/1S/306.
- [30] C. Stamm, J.U. Thiele, T. Kachel, I. Radu, P. Ramm, M. Kosuth, J. Minár, H. Ebert, H.A. Dürr, W. Eberhardt, C.H. Back, Antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition in FeRh probed by x-ray magnetic circular dichroism, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 3–7. doi:10.1103/PhysRevB.77.184401.
- [31] L.M. Sandratskii, P. Mavropoulos, Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh: A first-principles study, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011) 1–13. doi:10.1103/PhysRevB.83.174408.

- [32] M.E. Gruner, E. Hoffmann, P. Entel, Instability of the rhodium magnetic moment as the origin of the metamagnetic phase transition in alfa-FeRh, *Phys. Rev. B.* 67 (2003) 64415. doi:10.1103/PhysRevB.67.064415.
- [33] G. Ju, J. Hohlfeld, B. Bergman, R.J.M. van de Veerdonk, O.N. Mryasov, J.-Y. Kim, X. Wu, D. Weller, B. Koopmans, Ultrafast Generation of Ferromagnetic Order via a Laser-Induced Phase Transformation in FeRh Thin Films, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 1–4. doi:10.1103/physrevlett.93.197403.
- [34] R.Y. Gu, V.P. Antropov, Dominance of the spin-wave contribution to the magnetic phase transition in FeRh, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 72 (2005) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.72.012403.
- [35] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *R. Soc.* 240 (1948) 599–642.
doi:<https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0007>.
- [36] Z. Feng, H. Yan, Z. Liu, Electric-Field Control of Magnetic Order: From FeRh to Topological Antiferromagnetic Spintronics, *Adv. Electron. Mater.* 5 (2019) 1–14.
doi:10.1002/aelm.201800466.
- [37] M. Sharma, H.M. Aarbogh, J.U. Thiele, S. Maat, E.E. Fullerton, C. Leighton, Magnetotransport properties of epitaxial MgO(001)/FeRh films across the antiferromagnet to ferromagnet transition, *J. Appl. Phys.* 109 (2011).
doi:10.1063/1.3573503.
- [38] B. Fogarassy, T. Kemény, L. Pál, J. Tóth, Electronic specific heat of iron-rhodium and iron-rhodium-iridium alloys, *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972) 288–291.
doi:10.1103/PhysRevLett.29.288.
- [39] D.W. Cooke, F. Hellman, C. Baldasseroni, C. Bordel, S. Moyerman, E.E. Fullerton, Thermodynamic measurements of Fe-Rh alloys, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 7–11. doi:10.1103/PhysRevLett.109.255901.
- [40] S. Mankovsky, S. Polesya, K. Chadova, H. Ebert, J.B. Staunton, T. Gruenbaum, M.A.W. Schoen, C.H. Back, X.Z. Chen, C. Song, Temperature-dependent transport properties of FeRh, *Phys. Rev. B.* 95 (2017) 1–9.
doi:10.1103/PhysRevB.95.155139.

- [41] Y. Kobayashi, K. Muta, K. Asai, The Hall effect and thermoelectric power correlated with the giant magnetoresistance in modified FeRh compounds, *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) 3335–3346. doi:10.1088/0953-8984/13/14/308.
- [42] P.H.L. Walter, Exchange inversion in ternary modifications of iron rhodium, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 938–939. doi:10.1063/1.1713547.
- [43] I. Suzuki, M. Itoh, T. Taniyama, Elastically controlled magnetic phase transition in Ga-FeRh/BaTiO₃(001) heterostructure, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014). doi:10.1063/1.4861455.
- [44] J.B. Staunton, R. Banerjee, M.D.S. Dias, A. Deak, L. Szunyogh, Fluctuating local moments, itinerant electrons, and the magnetocaloric effect: Compositional hypersensitivity of FeRh, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 89 (2014) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.89.054427.
- [45] T. Moriyama, N. Matsuzaki, K.J. Kim, I. Suzuki, T. Taniyama, T. Ono, Sequential write-read operations in FeRh antiferromagnetic memory, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 1–5. doi:10.1063/1.4931567.
- [46] C.W. Barton, T.A. Ostler, D. Huskisson, C.J. Kinane, S.J. Haigh, G. Hrkac, T. Thomson, Substrate Induced Strain Field in FeRh Epilayers Grown on Single Crystal MgO (001) Substrates, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–9. doi:10.1038/srep44397.
- [47] G.C. Han, J.J. Qiu, Q.J. Yap, P. Luo, D.E. Laughlin, J.G. Zhu, T. Kanbe, T. Shige, Magnetic stability of ultrathin FeRh films, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 3–6. doi:10.1063/1.4794980.
- [48] C. Bordel, J. Juraszek, D.W. Cooke, C. Baldasseroni, S. Mankovsky, J. Minár, H. Ebert, S. Moyerman, E.E. Fullerton, F. Hellman, Fe spin reorientation across the metamagnetic transition in strained FeRh thin films, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.117201.
- [49] A. Ceballos, Z. Chen, O. Schneider, C. Bordel, L.W. Wang, F. Hellman, Effect of strain and thickness on the transition temperature of epitaxial FeRh thin-films, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017). doi:10.1063/1.4997901.
- [50] G. Zheng, S.H. Ke, M. Miao, J. Kim, R. Ramesh, N. Kioussis, Electric field control

- of magnetization direction across the antiferromagnetic to ferromagnetic transition, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–9. doi:10.1038/s41598-017-05611-7.
- [51] J. Cao, N.T. Nam, S. Inoue, H.Y.Y. Ko, N.N. Phuoc, T. Suzuki, Magnetization behaviors for FeRh single crystal thin films, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 101–104. doi:10.1063/1.2828812.
- [52] F. Pressacco, V. Uhlíř, M. Gatti, A. Bendounan, E.E. Fullerton, F. Sirotti, Stable room-temperature ferromagnetic phase at the FeRh(100) surface, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–9. doi:10.1038/srep22383.
- [53] J. Kudrnovský, V. Drchal, I. Turek, Physical properties of FeRh alloys: The antiferromagnetic to ferromagnetic transition, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 91 (2015) 1–11. doi:10.1103/PhysRevB.91.014435.
- [54] T. Sakhraoui, M. Debbichi, L. Debbichi, M. Said, M. Alouani, First-principles investigations of electronic and magnetic properties of the FeRh/MgO (001) interface, *J. Alloys Compd.* 700 (2017) 191–197. doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.054.
- [55] R. Fan, C.J. Kinane, T.R. Charlton, R. Dorner, M. Ali, M.A. De Vries, R.M.D. Brydson, C.H. Marrows, B.J. Hickey, D.A. Arena, B.K. Tanner, G. Nisbet, S. Langridge, Ferromagnetism at the interfaces of antiferromagnetic FeRh epilayers, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.82.184418.
- [56] M. El-Shabasy, Perspective of Adhesion of Thin Films., *Period. Polytech. Electr. Eng.* 25 (1981) 123–134.
- [57] D.M. Mattox, Chapter 12 - Adhesion and Deadhesion, in: D.M. Mattox (Ed.), *Handb. Phys. Vap. Depos. Process.* (Second Ed., Second Edi, William Andrew Publishing, Boston, 2010: pp. 439–474. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00012-5.

2. Métodos teóricos

La simulación teórica de procesos físicos y químicos, posibilitada por el gran incremento en la potencia computacional y el desarrollo de códigos teóricos eficaces en los últimos tiempos constituye una herramienta complementaria fundamental de la investigación experimental.

El objetivo de este capítulo es introducir los fundamentos, conceptos y métodos de la Mecánica Cuántica que sirven de herramientas en este trabajo y que son los más empleados actualmente en la simulación teórica de procesos físico-químicos. Tal descripción es de suma importancia para establecer una precisión y nivel de fiabilidad de los resultados que se presentan en esta tesis.

2.1. Métodos *ab initio*

La física teórica tiene por objetivo resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema considerado:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es el operador de energía del sistema que involucra las energías cinéticas de núcleos y electrones, así como los términos de energía potencial debidos a las interacciones entre las partículas, E es la energía del sistema y es Ψ la función de onda que contiene toda la información accesible y depende de las coordenadas de las partículas:

$$\Psi = \Psi(r_i, R_i) \quad (2.2)$$

siendo r_i las coordenadas de los electrones de valencia y R_i las coordenadas de los iones formados por el núcleo más los electrones internos (*core*).

El operador hamiltoniano no relativista puede escribirse como la suma del operador de energía cinética (\hat{T}) y el operador de energía potencial (\hat{V}), donde se separan las contribuciones de cada operador:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.3)$$

Los dos primeros términos corresponden a los operadores de energía cinética de los electrones:

$$\hat{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i^2 \quad (2.4)$$

y de los núcleos:

$$\hat{T}_N = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_i^2 \quad (2.5)$$

el tercero es el operador de energía potencial de repulsión electrón-electrón:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

el cuarto de repulsión núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.7)$$

y el quinto de atracción electrón-núcleo:

$$\hat{V}_{Ne} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=j} \frac{Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.8)$$

La obtención de soluciones exactas para sistemas de muchas partículas es una tarea casi imposible debido a las interacciones electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo que tornan la ecuación de Schrödinger no separable. Se requiere, por lo tanto, efectuar varias aproximaciones.

La primera de estas es la de Born-Oppenheimer [1,2] que permite desacoplar el movimiento de electrones y núcleos, fundamentándose en que la masa relativa de los núcleos es muy superior a la de los electrones. A medida que la masa nuclear (M) se hace muy grande, el término asociado a la energía cinética (ecuación 2.5) puede ser ignorado. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de

variables fijando la posición de los núcleos y resolver únicamente la ecuación electrónica. Esta última describe el movimiento de los electrones dentro del campo de los núcleos fijos. Por tanto, la energía electrónica es función de la posición de los núcleos. La representación de la energía electrónica en función de la posición de los núcleos es una superficie de energía potencial. Se denomina de esta forma porque los núcleos, a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer se mueven según la superficie de energía potencial obtenida resolviendo la parte electrónica. Por lo tanto, según esta aproximación, el hamiltoniano se puede separar como un hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.9)$$

La interacción núcleo-electrón, es decir, el potencial externo \hat{V}_{Ne} , es una interacción Coulombiana clásica, mientras que la interacción electrón-electrón \hat{V}_{ee} , es un término asociado a los efectos mecánico-cuánticos de correlación e intercambio. Por otra parte, la dependencia de $\Psi_e(\vec{r})$ de $3N$ variables de un sistema de N electrones exige una gran capacidad computacional, incluso para el almacenamiento de datos. Esto significa que es necesario formalizar otros enfoques y más aproximaciones para realizar cálculos. DFT es uno de los métodos más exitosos en la obtención de cálculos rápidos y precisos de muchos sistemas, junto con los métodos de Hartree-Fock y Monte Carlo.

2.2. Teoría de la Funcional Densidad

Los métodos *ab initio* de estructura electrónica son los más costosos, pero también los que conducen a resultados más exactos. Utilizan únicamente como datos de entrada el tipo de átomos y el número de electrones del sistema, y a partir de ellos permiten deducir todas las propiedades del sistema, tanto electrónicas como estructurales y mecánicas. Sin embargo, el tiempo de cálculo aumenta normalmente como N^3 - N^5 , siendo N el número total de electrones.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) representa una forma alternativa a la de los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger. De acuerdo con la DFT, la

energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía.

Esta teoría se empezó a emplear en el campo de la química y la física cuántica a mediados de los años '60 como fruto del trabajo realizado por Hohenberg, Kohn y Sham [3,4] quienes demostraron que el estado fundamental de un sistema con muchos electrones está completamente determinado por su densidad electrónica.

A principios de 1970, Slater [5] empezó a aplicar el método DFT en algunos sistemas químicos, y se obtuvieron resultados satisfactorios, sobre todo en metales de transición y en moléculas organometálicas. En los '80 se consiguieron mejoras tanto a nivel teórico como de software que lograban cálculos más precisos, se implementaron potenciales no locales y los paquetes de software se extendieron tanto a nivel académico como industrial. En los años '90, el software a nivel DFT alcanzó la mayoría de programas *ab initio* que se usan en la actualidad, y su aplicación creció en muchos campos de la química y de la física cuántica.

La fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. Estas expresiones proporcionan resultados muy buenos si uno considera las aproximaciones en las que éstas se basan.

2.3. Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad

El hamiltoniano electrónico de la ecuación 2.9 sugiere que, para cualquier sistema de muchas partículas, los electrones que interactúan se mueven en un potencial externo. La teoría de Thomas-Fermi [6] fue la primera en considerar que la energía de un átomo podría ser analizada utilizando la densidad de electrones como la variable central de la función de onda. Aunque este modelo no describe con precisión los sistemas reales, DFT tomó esta aproximación y así surgió como un método de gran rigor teórico.

La función densidad electrónica $\rho(\bar{r})$, o función distribución de la densidad electrónica en tres dimensiones, nos da la probabilidad de encontrar un electrón en un pequeño elemento de volumen $d\bar{r}$ en un punto del espacio \bar{r} :

$$\rho(\bar{r}) = N \int |\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)|^2 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \dots d\bar{r}_N \quad (2.10)$$

Dada una densidad electrónica, se puede construir un operador hamiltoniano asociado a ella y, de esa manera, encontrar la función de onda asociada a él que nos permita obtener todos los observables de nuestro sistema.

Hohenberg y Kohn [7] fueron los primeros en resolver el problema por esta vía con sus dos teoremas. Cualquier propiedad del estado fundamental de un sistema puede ser descrita a partir de la densidad electrónica. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental:

$$E_0 = \int V_{Ne}(\bar{r})\rho(\bar{r})d\bar{r} + F[\rho(\bar{r})] \quad (2.11)$$

En la ecuación 2.11, la expresión $F[\rho(\bar{r})]$ es la energía cinética asociada a la interacción electrón-electrón. Es un funcional universal independiente del sistema en consideración. Desafortunadamente, a partir de estos teoremas no es posible conocer la forma exacta de este funcional.

Para poner en práctica los teoremas de Hohenberg–Kohn, Kohn y Sham [8] presentaron una solución al problema de la indeterminación del funcional $F[\rho(\bar{r})]$ en la cual la densidad es representada con un conjunto de funciones auxiliares que permiten calcular la energía cinética de manera sencilla para una partícula simple:

$$\rho(\bar{r}) = \sum_i |\Phi(\bar{r})|^2 \quad (2.12)$$

El formalismo de Kohn–Sham asume un sistema auxiliar de electrones que no interactúan, experimentando un potencial efectivo, V_{eff} , que imita no sólo el potencial iónico de nuestro sistema verdadero, sino también las interacciones con todos los otros

electrones. El V_{eff} contiene el potencial externo V_{Ne} y las contribuciones de las interacciones electrón-electrón. Esta última se divide en dos términos: el primero es el término Hartree que describe la repulsión de Coulomb de un sistema de electrones que no interactúan; y el segundo término es el potencial de correlación e intercambio, V_{XC} , debido a los efectos derivados de la interacción entre los electrones, cuya forma en general es desconocida. Luego, el V_{eff} en términos de densidad es:

$$V_{\text{eff}} = \int V_{\text{Ne}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + V_{\text{XC}} \quad (2.13)$$

Estas definiciones de la densidad y del potencial efectivo de una partícula cargada, en términos de la ecuación de Schrödinger, quedan:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = [\hat{T}' + \hat{V}_{\text{eff}}]\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (2.14)$$

En el hamiltoniano de Kohn-Sham (\hat{H}_{eff}) la energía cinética, \hat{T}' se representa con prima, debido a que no es la energía cinética real del sistema. Una corrección de la energía cinética para el caso de interacción electrónica se incluye dentro de V_{XC} [9]. Este potencial V_{XC} se define como la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación, E_{XC} , con respecto a la densidad.

Las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la característica peculiar de que el V_{eff} depende de la densidad, que es el parámetro desconocido a encontrar. Por lo tanto, sólo pueden resolverse mediante cálculos iterativos dentro de un ciclo auto-consistente.

2.4. Bases de ondas planas

Para la resolución numérica de las ecuaciones de Kohn-Sham (K-S), los orbitales de K-S deben ser ampliados en términos de un conjunto de bases finitas. Estas pueden ser elegidas como un conjunto de ondas planas u orbitales localizados.

Es necesario trabajar en el espacio recíproco si se emplea una base de ondas planas. La relación entre los vectores primitivos \vec{a}_i del espacio real y los vectores primitivos del espacio recíproco, \vec{b}_j es:

$$\bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = 2\pi\pi_{ij} \quad (2.15)$$

La celda unidad recíproca definida por \bar{b}_j es la primera zona de Brillouin y los vectores infinitos que se extienden en este volumen se denotan por \bar{k} . Los vectores \bar{G} que abarcan todo el espacio recíproco se definen como:

$$\bar{G} = m_j \bar{b}_j \quad (2.16)$$

con $m \in \{1, 2, 3\}$.

En un cristal, como los iones se organizan con regularidad, el potencial creado es periódico. La expansión de la onda plana de los orbitales de K-S es el resultado directo de la estructura cristalina. De acuerdo con el Teorema de Bloch [10], la función de onda de las partículas puesta en este potencial también será periódica con la misma periodicidad que el potencial. Se establece que las funciones propias de la ecuación de Schrödinger $\Phi(\vec{r})$ para tal potencial son el producto de una función periódica de la celda, $u(\vec{r}, \vec{k})$ y una onda plana:

$$\Phi(\vec{r}) = u(\vec{r}, \vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.17)$$

Como cualquier función periódica se puede expandir en términos de ondas planas de la siguiente manera:

$$u(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}_m} c_i(\vec{k}, \bar{G}_m) e^{i\bar{G}_m \cdot \vec{r}} \quad (2.18)$$

donde Ω es el volumen de la celda unidad y $c_i(\vec{k}, \bar{G}_m)$ son los coeficientes de expansión. Por lo tanto, la función de onda del sistema, en términos de ondas planas, es:

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}_m} c_i(\vec{k}, \bar{G}_m) e^{i(\vec{k} + \bar{G}_m) \cdot \vec{r}} = \sum_{\bar{G}_m} c_i(\vec{k}, \bar{G}_m) |\vec{k} + \bar{G}_m\rangle \quad (2.19)$$

Para un \vec{k} dado, la propiedad de ortonormalidad de las ondas planas, se lee así:

$$\langle \vec{k} + \bar{G}_{m'} | \vec{k} + \bar{G}_m \rangle = \delta_{mm'} \quad (2.20)$$

Usando las ecuaciones 2.19 y 2.20, el hamiltoniano K-S (ecuación 2.14) se puede escribir como:

$$\sum_{\bar{G}_m} \langle \vec{k} + \bar{G}_{m'} | \hat{H}_{\text{eff}} | \vec{k} + \bar{G}_m \rangle c_i(\vec{k}, \bar{G}_m) = \epsilon_i \sum_{\bar{G}_m} \delta_{mm'} c_i(\vec{k}, \bar{G}_m) = \epsilon_i \sum_{\bar{G}_m} \delta_{mm'} c_i(\vec{k}, \bar{G}_{m'}) \quad (2.21)$$

Esta matriz se puede escribir de forma compacta como:

$$\sum_{\vec{G}_m} H_{mm'} c_{i,m} = \epsilon_i \sum_{\vec{G}_m} c_{i,m'} \quad (2.22)$$

Cada operador del hamiltoniano debe considerarse por separado. El operador de la energía cinética está dado por:

$$\langle \vec{k} + \vec{G}_{m'} | T | \vec{k} + \vec{G}_m \rangle = -\langle \vec{k} + \vec{G}_{m'} | \frac{1}{2} \Delta^2 | \vec{k} + \vec{G}_m \rangle = \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{mm'} \quad (2.23)$$

El potencial efectivo es periódico y se puede extender en la función de onda de la ecuación 2.18 que en realidad es una transformación inversa de Fourier:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}_m} V_{\text{eff}}(\vec{G}_m) e^{i(\vec{k} + \vec{G}_m) \cdot \vec{r}} \quad (2.24)$$

La transformada de Fourier del espacio recíproco real integrado en el espacio real de vectores es:

$$V_{\text{eff}}(\vec{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\vec{r}} V_{\text{eff}}(\vec{r}) e^{-i(\vec{k} + \vec{G}_m) \cdot \vec{r}} \quad (2.25)$$

Combinando las ecuaciones 2.24 y 2.25, el potencial efectivo de la matriz se expresa como:

$$\langle \vec{k} + \vec{G}_{m'} | V_{\text{eff}}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}_m \rangle = \sum_{\vec{G}_m} V_{\text{eff}}(\vec{G}_m) \delta_{\vec{G}_m - \vec{G}_{m'} - \vec{G}_m} = V_{\text{eff}}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) \quad (2.26)$$

A partir de las ecuaciones 2.21 y 2.25 se obtienen los elementos de la matriz del Hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$H_{mm'} = \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{\text{eff}}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) \quad (2.27)$$

Las expansiones requieren la sumatoria de infinitos vectores \vec{G} que son imposibles de calcular computacionalmente. Sin embargo, para grandes \vec{G} las ondas planas pueden ser despreciables y por lo tanto, la suma puede ser truncada en un valor determinado o $G_{\text{cut-off}}$. La correspondiente energía de corte o *cut-off*, $E_{\text{cut-off}}$, generalmente se expresa en términos de energía cinética. Cuando se amplía la $E_{\text{cut-off}}$ se obtienen resultados más precisos, pero conlleva más tiempo computacional, pues el número de ondas planas aumenta en consecuencia.

Otra aproximación es la discretización del conjunto de puntos k . Debido al hecho de que las funciones de onda en puntos k muy cercanos, son casi idénticas, una

determinada región del espacio recíproco puede ser representada por un solo punto k . Se han propuesto diferentes métodos para esta discretización. Al igual que para el caso de la $E_{cut-off}$, se determina la grilla de puntos k que representa mejor a nuestro sistema y realizar así los cálculos correspondientes.

2.5. Pseudopotenciales

En la mayoría de sistemas, los electrones internos o del *core* no contribuyen al enlace, siendo su energía, afectada por un potencial electrostático promedio. Además, alrededor de las regiones cercanas a los iones, el potencial, y por lo tanto la función de onda electrónica, tiene un comportamiento muy oscilante. Una representación precisa de ese comportamiento requiere de un gran número de ondas planas. Las oscilaciones se deben principalmente a los electrones internos y la parte de las funciones de onda de los electrones de valencia alrededor de los iones oscilan debido a la condición de ortogonalidad. Sin embargo, a partir de un determinado radio la función de onda que describe el comportamiento de los electrones de valencia, tiende a ser suave y puede ser adecuadamente descrita por pocas ondas planas. Debido al hecho de que casi todas las propiedades químicas y físicas de los materiales dependen de los electrones de valencia, es posible sustituir la parte oscilatoria central por pseudopotenciales suaves.

La aproximación en el uso de pseudopotenciales consiste en reemplazar los electrones del *core* por una carga nuclear efectiva y por una función de energía potencial. Al eliminar electrones en el cálculo *ab-initio* se economiza costo computacional. Esta aproximación fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman[11]. Se han desarrollado distintos tipos de pseudopotenciales mejorando su eficacia y adaptándose a los distintos métodos teóricos. Algunos de estos, son los *Non-Conserving Pseudopotentials* (NCP) [3,4,12], *Ultrasoft Pseudopotentials* (UP) [13,14], y *Projector Augmented Wave* (PAW) [15,16]. Los pseudopotenciales se generan resolviendo la ecuación de Schrödinger para un átomo o un ión mediante el método *ab initio* en el que van a ser utilizados. Dentro de un cierto radio de *core*, los orbitales de valencia o funciones propias de valencia son reemplazadas por pseudo-orbitales o pseudo-funciones de onda sin nodos. Fuera del radio de *core* elegido, estas funciones

son iguales a las obtenidas anteriormente. Los pseudo-potenciales se obtienen por inversión de la ecuación esférica de Schrödinger para pseudo-funciones de onda. Para cada número cuántico esférico obtenemos un pseudo-potencial. Estos pueden ser combinados en un único potencial mediante operadores de proyección.

2.6. Funcionales de correlación e intercambio

Dado que esencialmente el potencial de correlación e intercambio contiene todas las correcciones asociadas a la interacción electrón-electrón, se puede pensar como que a cada electrón independiente le “acompaña” un agujero o zona donde la presencia de otros electrones está excluida a consecuencia de la interacción electrón-electrón. Esta región del espacio es la llamada agujero de correlación e intercambio. Se puede interpretar como que un electrón situado en r_1 excluiría en mayor o menor medida a los otros electrones que se acerquen dentro de la distancia s . Esta función contiene toda la información sobre el intercambio y la correlación, así como la influencia de la correlación en la energía cinética de los electrones. Mediante modelos aproximados de esta función, se puede obtener una buena estimación de la energía y la densidad electrónica, resolviendo las ecuaciones de K-S.

El agujero de correlación e intercambio también se llama agujero de Fermi-Coulomb porque tiene dos contribuciones. Por una parte, el agujero de Fermi, que nos da idea de hasta qué punto el electrón de referencia impide el acercamiento de un electrón del mismo spin. Este hueco se incorpora al realizar los cálculos Hartree-Fock y tiene naturaleza estática, es decir, su forma no varía al cambiar la posición del electrón de referencia, ya que impide que un electrón del mismo spin ocupe el mismo orbital (Principio de Pauli). Por otra parte, el agujero de Coulomb da cuenta de la zona en la que la presencia de un electrón β estaría excluida o favorecida, para un electrón de referencia de espín α situado en r_1 . Este agujero no se contempla a nivel HF (ya que no hay correlación entre los electrones de spin diferente) y tiene naturaleza dinámica, esto es, su forma varía según sea la posición del electrón de referencia. Su integración da cero, de manera que, a la vez que disminuye la probabilidad de encontrar un electrón de spin diferente en la región cercana al de referencia, aumenta la probabilidad de encontrarlo en regiones alejadas.

Para construir funciones modelo del agujero de correlación e intercambio se buscan expresiones que satisfagan las principales propiedades que se conocen de estos huecos.

A continuación, se exponen las aproximaciones más relevantes: LDA y GGA.

2.6.1. Aproximación local de la densidad

Este formalismo consiste en reemplazar la energía de correlación-intercambio en cada punto por la de un gas de electrones homogéneo (ϵ_{xc}), ya que se supone que la densidad electrónica varía lentamente. La densidad electrónica de un gas de electrones homogéneo es constante en todo el espacio. La expresión de la energía de correlación e intercambio toma la forma:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.28)$$

donde ϵ_{xc} es la densidad de energía de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones con densidades de spin $\rho_\alpha(r)$ y $\rho_\beta(r)$ iguales a los valores atómicos o moleculares locales.

Para sistemas de capa abierta, las densidades $\rho_\alpha(r)$ y $\rho_\beta(r)$ no coinciden, por lo que es necesario minimizarlas por separado, y en este caso la aproximación pasa a denominarse *Aproximación Local de la Densidad de Spin* (LSDA). En esta aproximación, la energía de intercambio y correlación es un funcional que depende únicamente de la densidad. Habitualmente se divide en los términos de intercambio $\epsilon_x^{LDA}[\rho]$ y de correlación $\epsilon_c^{LDA}[\rho]$. El intercambio actúa solamente entre electrones del mismo spin, mientras que la correlación describe las interacciones entre todos los electrones. La parte de intercambio se describe mediante el modelo de un gas uniforme de electrones, con densidad homogénea y constante. Slater [5], propuso una ecuación para obtener la energía de intercambio a partir de este modelo. Para la parte de correlación, Vosko, Wilk y Nusair[17], desarrollaron una expresión analítica a partir de la interpolación de una serie de valores de energías de correlación obtenidas con cálculos Monte Carlo.

Los resultados obtenidos con este funcional son, en general, sorprendentemente buenos, teniendo en cuenta que la representación del hueco de intercambio-correlación a la que se llega, es cualitativamente pobre. Se consiguen buenas geometrías, buenas frecuencias vibracionales y densidades de carga razonables, excepto en las regiones cercanas al núcleo. Las energías de enlace obtenidas no son tan precisas y tienden a sobreestimarse en un 30% aproximadamente

2.6.2. Aproximación de gradiente generalizado

En la aproximación LDA los efectos de correlación e intercambio son locales, es decir, dependen sólo del valor de la densidad en cada punto. El siguiente paso para mejorar la descripción de la energía de correlación es añadir los efectos del gradiente de la densidad. En estos métodos conocidos como GGA o *Aproximación del Gradiente Generalizado* se tiene en cuenta tanto la densidad como la variación de la densidad alrededor de cada punto y por lo tanto se trata de una corrección semilocal. El potencial de correlación e intercambio incluye ahora una componente con el gradiente de la densidad:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial (\nabla \rho(\vec{r}))} \quad (2.29)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlaces obtenidas.

Algunos de los funcionales GGA más empleados son: Perdew-Wang 86 (PW86) [15,16], Becke-Perdew (BP) [18], Lee-Yang-Parr (LYP) [19], Perdew-Wang 91 (PW91) [20,21], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22], y Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE) [23].

La mayoría de los funcionales contienen algún parámetro ajustado de forma que se reproduzcan las energías de una serie de átomos. El funcional PW91 es el único puramente *ab initio*, ya que fue construido utilizando datos del gas uniforme de

electrones y condiciones exactas. El funcional PBE corrige algunos defectos del anterior, pero las energías resultantes son prácticamente las mismas. El funcional RPBE modifica la parte local de intercambio del funcional PBE, y conduce, por ejemplo, a una mejora en las energías de adsorción de átomos y moléculas sobre superficies de metales de transición.

2.7. Código VASP

Todos los cálculos realizados en este trabajo fueron efectuados utilizando el formalismo DFT, empleando el programa comercial VASP (*Vienna Ab-Initio Simulation Package*) [24–26], un método basado en un modelo periódico. Este programa desarrollado por G. Kresse, J. Furthmüller y J. Hafner está enmarcado dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad y fue empleado para todos los cálculos realizados en esta tesis.

El código VASP es un complejo paquete que permite la realización de simulaciones *ab-initio* de dinámica molecular de la mecánica cuántica (MD) utilizando pseudopotenciales y un conjunto base de ondas planas. El enfoque aplicado en VASP se basa en la aproximación de densidad local con la energía libre como una cantidad variacional y una exacta evaluación del estado electrónico fundamental instantáneo en cada paso. La interacción entre los iones y los electrones se describe por Pseudopotenciales Ultra Suaves de Vanderbilt (US-PP) o por el Método de Onda Proyectada Aumentada (PAW). Ambos métodos permiten una reducción considerable del número de ondas por átomo.

En el VASP las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas mediante ciclos auto-consistentes. La mayoría de los algoritmos implementados utilizan un proceso iterativo en la diagonalización de la matriz. Estos algoritmos se basan en: el esquema del gradiente conjugado [27,28], el esquema de Davidson [29,30], o en un esquema de minimización residual (RMM-DIIS) [31,32]. Generalmente, el proceso iterativo para lograr la auto-consistencia involucra algunos pasos de mezclado de la densidad de carga, que son realizados empleando un eficiente esquema de Broyden/Pulay [32–34]. Para más información acerca del código VASP se puede consultar la página web [35].

2.8. Densidad de estados

Para comprender los enlaces químicos y la interacción entre moléculas, se debe analizar la estructura electrónica de todo el sistema. En general, este análisis se centra en el estudio de los diagramas de orbitales moleculares, pero éste no es el caso con materiales periódicos. Cuando el número de átomos aumenta en un sistema, los orbitales se acercan en energía. Si estos niveles de energía son lo suficientemente cercanos, se consideran bandas en lugar de los niveles discretos. La estructura de bandas es rica en información, aunque es un diagrama muy complejo para analizar. Una forma de simplificar la información es a través de la Densidad de Estados (*DOS, Density of states*). La DOS se obtiene integrando el número total de estados (considerando todos los puntos k) por intervalo de energía para cada uno de los niveles disponibles para ser ocupados. Sin embargo, la DOS no distingue entre las diferentes contribuciones de cada especie atómica. Por lo tanto, es especialmente útil la densidad de estados locales (*LDOS, Localized DOS*), donde los diferentes estados que conforman la DOS se asocian a los distintos átomos constituyentes del sistema.

2.9. Estructura de bandas.

Como se explicó en la sección 2.7 y a partir del Teorema de Bloch (ecuación 2.17) para un dado valor de \vec{k} existen varias soluciones a la ecuación de Schrödinger. Debido a las condiciones periódicas de borde, se puede pensar a (2.22) como un problema de autovalores hermíticos restringido a una sola celda primitiva del cristal. Debido a que el problema de autovalores está restringido a un volumen fijo y finito, se puede esperar en términos generales a encontrar una familia infinita de soluciones con autovalores espaciados en forma discreta, y a cada nivel se lo puede caracterizar con su índice n .

Aunque todo el conjunto de niveles puede ser descrito con un \vec{k} restringido a una única celda primitiva, comúnmente es fructífero permitir a \vec{k} variar en el rango de todo el espacio k , aun teniendo una descripción altamente redundante. Debido a que el conjunto de todas las funciones de onda y niveles de energía para dos valores de \vec{k} que difieren en el vector de la red recíproca deben ser necesariamente idénticos, se pueden asignar índices n a los niveles en un sentido tal que, para un dado n , los autoestados y

autovalores son funciones periódicas de \vec{k} en la red recíproca. Esto lleva a una descripción general de los niveles de un electrón en un potencial periódico en términos de una familia continua de funciones ϵ_{nk} o $\epsilon_n(\vec{k})$, cada una con la periodicidad de la red recíproca. La información contenida en estas funciones es la referida a la *estructura de bandas* del sólido. El nivel $\epsilon_n(\vec{k})$ se lo denomina *energía de banda*.

Las zonas de Brillouin (ZB) de la estructura primitiva del FeRh cúbica, se muestra en la figura 2.1; los puntos k usados para definir los caminos de alta simetría usados en las gráficas de estructura de bandas se listan en tabla 2.1. Los vectores base de la red recíproca se presentan en la tabla 2.2.

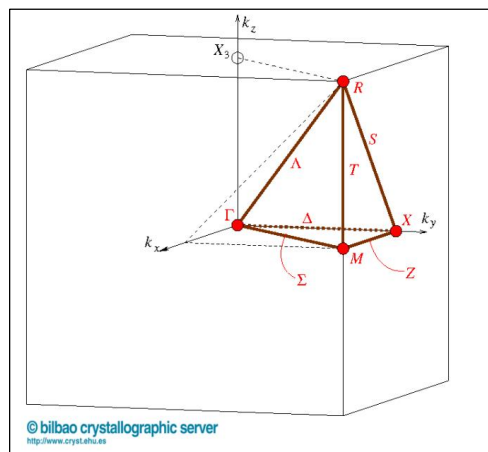


Figura 2.1: Zonas de Brillouin de FeRh para la estructura Pm3m. Los puntos convencionales de alta simetría están indicados con puntos rojos. Bilbao Crystallographic Server [36].

Tabla 2.1: Puntos de alta simetría en la ZB de FeRh Pm-3m (221). Bilbao Crystallographic Server [40].

Nombre	Coordenadas
Γ	(0,0,0)
M	(1/2,1/2,0)
X	(0,1/2,0)
R	(1/2,1/2,1/2)

Tabla 2.2: Vectores base de la red recíproca de las celdas unidades estudiadas en este trabajo.

Cúbica centrada en el cuerpo	Tetragonal centrada en el cuerpo
$\vec{b}_1 = \frac{2\pi \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)}{a}$	$\vec{b}_1 = \frac{2\pi \left(0, 1, \frac{a}{c} \right)}{a}$
$\vec{b}_2 = \frac{2\pi \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)}{a}$	$\vec{b}_2 = \frac{2\pi \left(1, 0, \frac{a}{c} \right)}{a}$
$\vec{b}_3 = \frac{2\pi \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)}{a}$	$\vec{b}_3 = \frac{2\pi (1, 1, 0)}{a}$

Para señalar brevemente la descripción de ciertas propiedades del sólido se puede especificar que un electrón en un nivel específico de una banda con índice n y un vector \vec{k} tiene una velocidad media no despreciable dada por:

$$v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) \quad (2.30)$$

Este es un hecho sumamente destacado. Afirma que existen estados estacionarios para un electrón en un potencial periódico en el cual, a pesar de la interacción del electrón con la red de iones fijos, el mismo se mueve indefinidamente sin ninguna pérdida en su velocidad media. Esto está estrictamente en contraste con la idea del modelo de Drude donde las colisiones son simples encuentros entre el electrón y los iones estáticos.

2.10. Análisis de cargas

La transferencia de carga se analizó de acuerdo con el método de Bader [37], que separa la densidad electrónica total sobre los átomos del sistema. Esta teoría establece que las diferentes regiones atómicas están separadas por una superficie de densidad de flujo cero y es posible determinar las cargas atómicas integrando estas regiones. Con el fin de reducir los costos computacionales, Henkelman y colaboradores desarrollaron un algoritmo que permite trabajar en una red de densidad de carga [38].

2.11. Detalles computacionales

Los cálculos de esta tesis fueron realizados utilizando el funcional PBE para describir los efectos de correlación e intercambio antes descritos. Las interacciones electrón-ión son descritas por el método PAW [16]. Por lo tanto, el tamaño de la base puede mantenerse muy pequeña incluso para metales de transición y para los elementos de primera fila. Las funciones de onda electrónicas de Kohn-Sham fueron expandidas en una base de ondas planas con una energía de corte ($E_{cut-off}$) optimizada de 500 eV para la energía cinética. En todos los casos los cálculos se realizaron considerando la polarización de espín con un criterio de convergencia de energía de 0.1 meV.

Para cada sistema estudiado se optimizó la cantidad de puntos k de acuerdo al esquema propuesto por Monkhorst y Pack [39]. Los detalles se presentan en cada capítulo, así como los respectivos parámetros de celda optimizados.

2.12. Código PHONOPY

Debido a la motivación en estudiar diferentes propiedades termodinámicas empleando métodos *ab initio* tales como: densidad de estados de fonones, calores específicos vibracionales a volumen y presión constantes, coeficiente de expansión térmica, energías libres es necesario conocer las diferentes frecuencias fonónicas y autovectores calculados a partir de matrices dinámicas, para puntos k específicos. Esta matriz se construye a partir de constantes de fuerza calculadas de un conjunto de fuerzas generadas a partir de desplazamientos de los átomos de su posición de equilibrio generados con el uso del código *Phonopy* [40]. A continuación, se resumen los fundamentos teóricos de este software.

2.12.1. Aproximación armónica

2.12.1.1. Fundamento teórico

La Energía libre en la aproximación adiabática viene dada por la siguiente expresión:

$$F(V,T) = F^{\text{el}}(V,T) + F^{\text{vib}}(V,T) \quad (2.31)$$

Dentro de la DFT a temperaturas finitas F^{el} está dada por:

$$F^{\text{el}} = E^{\text{tot}}(T) - TS^{\text{el}} \quad (2.32)$$

donde E^{tot} es la energía total y S^{el} es la entropía electrónica. En la aproximación armónica, la energía libre vibracional, por átomo, F^{vib} en la celda unidad es:

$$F^{\text{vib}} = \frac{1}{N} \sum_i^{3N} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}} \right) \right] \quad (2.33)$$

donde el conjunto de ω_i son las frecuencias de los fonones. N es el número de átomos dentro de la celda que obedecen condiciones periódicas de contorno de Born-Von Karman.

Se puede representar el movimiento clásico de los átomos en el campo de fuerzas generado por los demás iones imaginando como si los átomos estuvieran unidos por resortes como se ilustra en la siguiente figura:

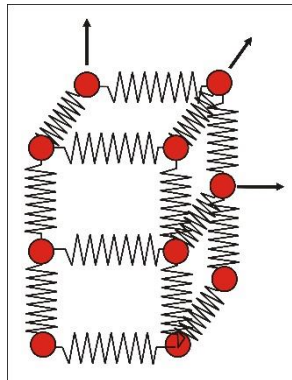


Figura 2.2: Esquema representativo del movimiento de los átomos en un campo de fuerzas clásico.

Si se considera al cristal como un sistema de osciladores acoplados, se puede escribir el hamiltoniano como:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{M_{\alpha}}{2} \sum_i^3 (\dot{u}_{\alpha}^i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} F_{\alpha\beta}^{ij} u_{\alpha}^i u_{\beta}^j \quad (2.34)$$

donde $F_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha}^i \partial u_{\beta}^j}$ es la matriz de constantes de fuerza y u_{α} es el vector desplazamiento del átomo α . Para un sistema de N partículas estas ecuaciones conducen a un sistema de $3N$ ecuaciones acopladas:

$$M_{\alpha} \ddot{u}_{\alpha}^i = - \sum_{\beta}^N \sum_j^3 F_{\alpha\beta}^{ij} u_{\beta}^j \quad (2.35)$$

Para un cristal, considerando simetría traslacional y trabajando en el espacio recíproco:

$$M_S \ddot{u}_{s\mathbf{k}}^i = - \sum_{S'}^n \sum_j^3 F_{SS'}^{ij}(\vec{\mathbf{k}}) u_{S'\mathbf{k}}^j \quad (2.36)$$

$$u_{\alpha} \approx u_{\mathbf{k}} e^{-i(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_{\alpha} - \omega t)}$$

donde $\vec{\mathbf{k}}$ es el vector de ondas en la zona de Brillouin en el espacio recíproco; $\vec{\mathbf{r}}_{\alpha}$ es el vector posición del átomo α en la celda unitaria; S y S' representan las direcciones espaciales x, y, z .

Esto da lugar a $3N$ ecuaciones (N es el número de átomos por celda unidad):

$$\begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{F_{SS'}^{ij}(\vec{\mathbf{k}})}{\sqrt{M_S M_{S'}}} - \omega^2 \delta_{SS'} \delta_{ij} \\ \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ u_{S'\mathbf{k}}^j \sqrt{M_{S'}} \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (2.37)$$

Igualando a cero el determinante se obtiene los autovalores de la matriz dinámica, ω^2 .

$$\frac{F_{SS'}^{ij}(\vec{\mathbf{k}})}{\sqrt{M_S M_{S'}}} \quad (2.38)$$

Si estos valores son menores que cero, indica una inestabilidad mecánica del sistema: el sistema no se encuentra en equilibrio o sufre una transición de fase.

2.12.2. Cálculo de frecuencias

Las frecuencias se calculan con el *método de la supercelda* implementado en el PHONOPY para calcular las constantes de fuerza; se supone que el rango de las interacciones está confinado dentro del tamaño de la misma. Los átomos se desplazan de sus posiciones de equilibrio de acuerdo a la ecuación 2.37 (figura 2.3) y se determinan las fuerzas sobre todos los demás átomos. Se utiliza la simetría del sistema para establecer el mínimo necesario de desplazamientos equivalentes para construir la matriz de constantes de fuerza:

$$\Phi_{ij}(M_u, N_v) \simeq - \frac{F_i [M_u; \Delta r_j(N_v)]}{\Delta r_j(N_v)} \quad (2.39)$$

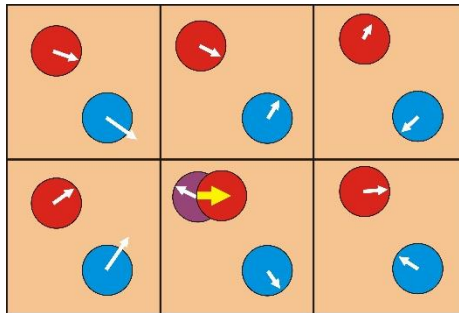


Figura 2.3: Esquema del desplazamiento de los átomos en la supercelda. Las flechas blancas indican las fuerzas sobre un átomo (F_i) y la amarilla el desplazamiento atómico (Δr_j).

A partir de esta matriz dinámica y para puntos k específicos, se calculan las diferentes frecuencias fonónicas y autovectores que permitirán calcular las diferentes propiedades termodinámicas. El flujo de un cálculo PHONOPY se esquematiza en la figura 2.4.

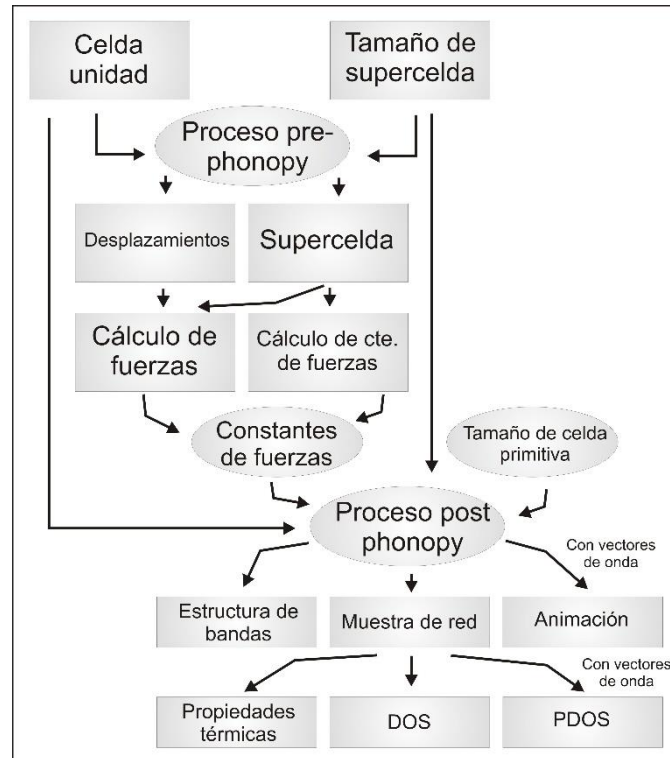


Figura 2.4: Flujo de trabajo seguido por un cálculo PHONOPY.

2.13. BoltzTraP

Una herramienta para estimar las propiedades termoeléctricas de los sistemas que se quieren estudiar es el código BoltzTraP [41,42]. Este código se basa en la Teoría semiclásica de Boltzmann, la cual describe el comportamiento temporal de un gas en un régimen de gas diluido y está basado en la expansión de Fourier de las bandas de energía proporcionada por la estructura electrónica de los cálculos de primeros principios realizados con el código VASP. Se basa en usar la representación analítica de las bandas para calcular propiedades que dependen de ella como por ejemplo, el calor específico electrónico, el coeficiente Seebeck (S), la conductividad eléctrica respecto al tiempo de relajación (σ/τ), el coeficiente Hall, la resistividad, entre otros. BoltzTraP necesita de un cálculo autoconsistente previo, que se realiza con el código VASP. Cuando se tiene una estructura de la red optimizada y se calcula la estructura de bandas, BoltzTraP permite calcular las propiedades termoeléctricas haciendo un barrido de temperatura entre 100 y 3000 K y con diferentes valores de dopaje. El proceso seguido para la determinación de las propiedades termoeléctricas se indica en la figura 2.5.

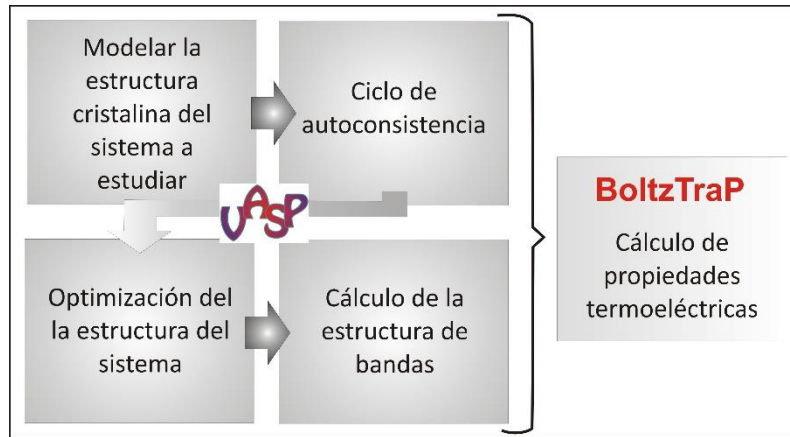


Figura 2.5: Procedimiento para calcular las propiedades termoeléctricas con el código BoltzTraP.

2.14. Referencias

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 389 (1927) 457–484. doi:10.1002/andp.19273892002.
- [2] C. Eckart, Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules, Phys. Rev. B. 47 (1935) 552–558. doi:10.1111/1755-6724.13655.
- [3] G.P. Kerker, Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications, J. Phys. C Solid State Phys. 13 (1980). doi:10.1088/0022-3719/13/9/004.
- [4] A. Zunger, M.L. Cohen, First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms, Phys. Rev. B. 18 (1978) 5449–5472. doi:10.1103/PhysRevB.18.5449.
- [5] J.C. Slater, J.C. Phillips, Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids, Phys. Today. 27 (1974) 49–50. doi:10.1063/1.3129035.
- [6] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542–548. doi:10.1017/S0305004100011683.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas., Phys. Rev. B. 136 (1964) B864–B871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
- [8] W. Kohn, J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. B. 140 (1965) A1133–A1138.

- doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [9] R.M. Martin, R.M. Martin, C.U. Press, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2004.
<https://books.google.com.ar/books?id=dmRTFLpSGNsC>.
- [10] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th John W, 1996.
- [11] J.C. Phillips, L. Kleinman, New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287–294. doi:10.1103/PhysRev.116.287.
- [12] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494–1497. doi:10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [13] D. Vanderbilt, Rapid Communication, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7892–7895.
doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [14] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 10142–10153. doi:10.1103/PhysRevB.47.10142.
- [15] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 17953–17979. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [16] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 11–19.
doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [17] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200–1211. doi:<https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- [18] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 3098–3100.
doi:10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [19] R.G. Lee, Chengteh and Yang, Weitao and Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785–789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
- [20] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, A.J. Kobljar, M.R. Pederson, D.J. Singh, C.

- Fiolhais, Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the GGA for exchange correlation, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 6671–6687.
doi:10.1103/PhysRevB.48.4978.2.
- [21] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 13244–13249.
doi:10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [23] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 59 (1999) 7413–7421.
doi:10.1103/PhysRevB.59.7413.
- [24] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 558. <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [25] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 13115–13118. doi:10.1103/PhysRevB.48.13115.
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 14251–14269. doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [27] M.P. Teter, M.C. Payne, D.C. Allan, Solution of Schrödingers equation for large systems, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 12255–12263. doi:10.1103/PhysRevB.40.12255.
- [28] D.M. Bylander, L. Kleinman, S. Lee, Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of B₁₂C₃, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 1394–1403.
doi:10.1103/PhysRevB.42.1394.
- [29] S. Wilson, G.H.F. Diercksen, N.A.T.O.S.A. Division, *Methods in computational molecular physics*, Plenum Press, 1992.
<https://books.google.com.ar/books?id=gqrvAAAAMAAJ>.
- [30] B. Liu, *Numerical Algorithms in Chemistry: Algebraic Methods*, California Univ., Berkeley (USA). Lawrence Berkeley Lab., 1978.

- <https://escholarship.org/uc/item/3xb320bq>.
- [31] D.M. Wood, A. Zunger, A new method for diagonalising large matrices, *J. Phys. A Gen. Phys.* 18 (1985) 1343–1359. doi:10.1088/0305-4470/18/9/018.
- [32] P. Pulay, Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 393–398.
doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80396-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80396-4).
- [33] S. Blügel, PhD Thesis, RWTH Aachen, 1988.
- [34] D.D. Johnson, Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 12807–12813.
- [35] G. Kresse, The Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), (2019).
<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [36] M.I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J.M. Perez-Mato, H. Wondratschek, Bilbao Crystallographic Server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 62 (2006) 115–128.
doi:10.1107/S0108767305040286.
- [37] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [38] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comput. Mater. Sci.* 36 (2006) 354–360.
doi:10.1016/j.commatsci.2005.04.010.
- [39] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188–5192. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [40] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 134106. doi:10.1103/PhysRevB.78.134106.
- [41] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67–71.
doi:10.1016/j.cpc.2006.03.007.
- [42] G.K.H.H. Madsen, J. Carrete, M.J. Verstraete, BoltzTraP2, a program for

interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients, *Comput. Phys. Commun.* 231 (2018) 140–145.
doi:10.1016/j.cpc.2018.05.010.

3. Aleación FeRh

3.1. Motivación

Como se mencionó en el capítulo I, al presente se encuentra con amplia información en la literatura respecto a la aleación FeRh. Sin embargo, existen controversias respecto a un cambio en la estructura cristalina de la aleación cuando ocurre la transición de fase metamagnética, en particular, cuál es el tipo de configuración antiferromagnética más estable. Por otro lado, son escasos los reportes de propiedades termoeléctricas y de cálculos de dinámica molecular de este sistema.

Como la aleación FeRh es una aleación con propiedades interesantes para aplicaciones tecnológicas en espintrónica y porque el continuo avance de la tecnología hace necesario el desarrollo de materiales con propiedades específicas, reviste importante interés el estudio de materiales aplicables en tecnologías de la información, tema central y motivación principal de este trabajo de tesis.

3.2. Objetivos

Los objetivos de esta sección son, primero, caracterizar la aleación FeRh encontrando las estructuras más estables de cada fase magnética y sus correspondientes propiedades magnéticas y electrónicas. Sumado a esto se estudian las propiedades termodinámicas de ambas fases empleando el código PHONOPY y termoeléctricas obtenidas con el código BoltzTraP2, ambos códigos complementarios al VASP. Para finalizar se presenta un modelo de dinámica molecular *ab initio* para estudiar la transición de fase magnética.

3.3. Detalles computacionales

Los cálculos se realizaron con el código VASP [1–3]. Las interacciones entre los electrones internos y de valencia fueron descritas empleando pseudopotenciales PAW [4]. Para estudiar la influencia del funcional de correlación e intercambio se emplea la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof, PBE [5]. La base de ondas planas se generó considerando 8 electrones de valencia para el Fe ($3d^7 4s^1$) y 9 electrones para el Rh ($4d^8 5s^1$). El criterio de convergencia de energía

utilizado fue de 0.1 meV. El acoplamiento espín-órbita (SOC) de los electrones de valencia puede incluirse empleando el método variacional de segundo orden (*second-variation method*) [6] y las autofunciones escalares-relativistas de los estados de valencia. En algunos cálculos se tuvo en cuenta el acoplamiento espín – órbita (SOC) implementado en VASP por Kreese y Lebacqz [7] para evaluar su efecto. Permite además el cálculo de momentos orbitales, la determinación de ejes fáciles de magnetización y el cálculo de anisotropías magnéticas.

Para cada estructura, se optimizó el valor de la energía de corte para la expansión de ondas planas de la función de onda electrónica ($E_{\text{cut-off}}$). La integración en la zona de Brillouin se realiza empleando una red de puntos k de Monkhorst-Pack [8] también optimizada.

Para analizar la estructura electrónica, se realizaron cálculos de la densidad local de estados orbitales (LDOS) y se completa el análisis con los momentos magnéticos (m) en unidades de magnetón de Bohr (μ_B).

Las propiedades térmicas como energía libre de Helmholtz, calor específico a volumen constante y entropía a diferentes temperaturas, son calculadas a partir de las expresiones de termodinámica estadística empleando el código PHONOPY [9] bajo la aproximación armónica. Para generar los fonones se emplean superceldas $2 \times 2 \times 2$. Las frecuencias vibracionales se determinan a través de la diagonalización de la matriz dinámica, construida a partir de la matriz de fuerzas constantes, por medio del método de desplazamiento finito. En VASP los cálculos de desplazamiento finito requieren exigentes criterios de convergencia de energía de 0.01 μeV y de fuerzas de 0.1 $\text{meV}/\text{\AA}$.

A partir del espectro vibracional obtenido, se calcula el calor específico a volumen constante en función de la temperatura:

$$C_v = \sum_{q_j} k_B \left(\frac{\hbar \omega_{q_j}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{q_j}}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_{q_j}}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (3.1)$$

En esta ecuación, las sumas se realizan sobre las frecuencias vibracionales discretas (ω_{q_j}) del sistema en la primera zona de Brillouin, siendo \mathbf{q} el vector de onda y j el índice de banda.

Una vez obtenidos los valores de calor específico a volumen constante (C_v) y los cambios de entropía en la transición de fase, se comparan con información de la literatura. Es por ello que los resultados se expresan en $k_B/f.u.$, donde la fórmula unidad (f.u.) es igual a 2 para la fase FM y 8 para la fase AFM. El factor de conversión entre $k_B/f.u.$ y $J/Kg K$ para FeRh estequiométrico es de 52.346. PHONOPY expresa la frecuencia de Debye (ω_D) en THz. Las unidades de calor específico son $J/mol K$, por lo que si se multiplica esta unidad por el factor 6.299 (1 mol de FeRh corresponde a 158.75 g) se obtiene la unidad $J/Kg K$.

Para estimar las propiedades de transporte termoeléctricas se usa la Teoría semiclásica de Boltzmann implementada en el código BoltzTraP2 [10,11]. En esta aproximación, el calor específico electrónico, el coeficiente Seebeck (S), la conductividad eléctrica respecto al tiempo de relajación (σ/τ), pueden calcularse sin ningún parámetro de ajuste. Esta implementación emplea la expansión de Fourier de las bandas de energías, proporcionada por la estructura electrónica de los cálculos de primeros principios realizados con el código VASP.

Para la aleación FeRh se realizan simulaciones de dinámica molecular (DM) *ab initio* también implementada en el código VASP. En la aproximación basada en la DFT la interacción entre los átomos es recalculada a cada paso de tiempo realizando un nuevo cálculo electrónico el cual por virtud del Teorema de Hellman – Feymann garantiza el acceso a las fuerzas actuando sobre cada átomo. La rutina usa el algoritmo de velocidad de Verlet [12] con un paso de tiempo $\Delta t = 1$ fs para la iteración de las ecuaciones de movimiento de los iones. La temperatura puede ser controlada por el termostato de Langevin [13–15] porque a diferencia de los otros termostatos explicados en el capítulo anterior, éste es el único que permite una relajación en el volumen de la celda. Se testearon todos los parámetros, el paso de tiempo, la masa ficticia (μ), el coeficiente de fricción (γ) y la temperatura. No se aplicaron restricciones a la geometría. La ejecución

total de un cálculo de DM se realiza en 1 ps. La temperatura del sistema se establece en valores cercanos a la temperatura de transición (300 K, 350 K y 400 K) con un coeficiente de fricción de 1 ps^{-1} para todos los átomos y una masa de 100 uma.

3.4. Aleación FeRh

3.4.1. FeRh ferromagnético

Para la fase ferromagnética, se parte de una estructura cristalina tipo CsCl (B2) obtenida en la literatura, como se ilustra en la figura 3.1, con orientaciones de espines colineales, con valores de momentos magnéticos iniciales alrededor de $3 \mu_B$ para los átomos de hierro y de $1 \mu_B$ para los átomos de rodio y un parámetro de red $a = 2.99 \text{ \AA}$, obtenido a partir de datos de literatura. Por ejemplo, Szajek y col. [16] reportan $a_{\text{FM}} = 3.020 \text{ \AA}$, mientras que Kim, Ramesh y Kioussis reportan $a_{\text{FM}} = 3.004 \text{ \AA}$ [17], Wolloch y colaboradores $a_{\text{FM}} = 3.007 \text{ \AA}$ [18] y Swartzendruber $a_{\text{FM}} = 2.997 \text{ \AA}$ [19].

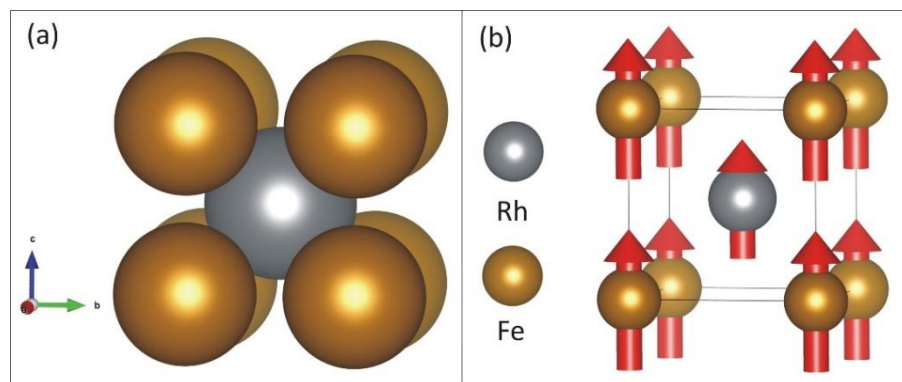


Figura 3.1: (a): Estructura cristalina de la aleación FeRh. (b): Configuración ferromagnética dentro de la celda unidad. La flecha \uparrow indica momentos magnéticos up.

La integración en la zona de Brillouin se realiza empleando una red de puntos k según el esquema Monkhorst-Pack. La cantidad de puntos k fue optimizada y los resultados se presentan en la figura 3.2, para un valor de energía de corte de 500 eV. A partir de los datos de la figura 3.2 se eligen $15 \times 15 \times 15$ puntos k , donde se observa que para mallas entre 11 y 19 puntos k no hay cambios significativos en la energía.

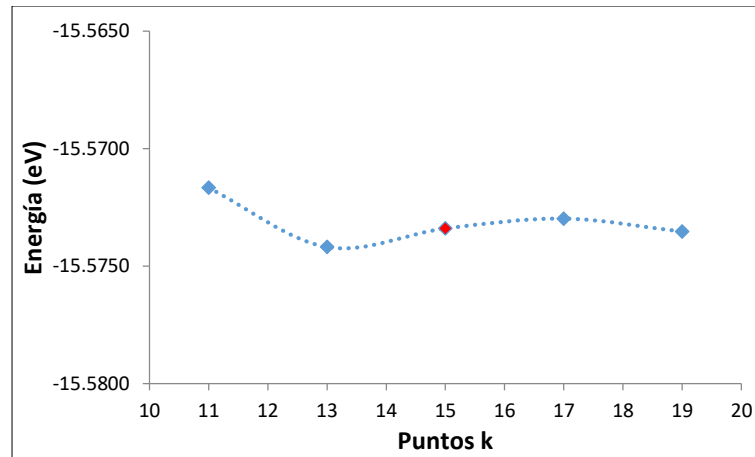


Figura 3.2: Gráficos de mallas de puntos k vs valores de energía para un parámetro de red $a = 2.99 \text{ \AA}$ y una energía de corte de 500 eV. En rojo, el esquema de $15 \times 15 \times 15$ puntos k que se toma para cálculos posteriores.

Los resultados de la optimización de $E_{\text{cut-off}}$ se presentan en la figura 3.3. Los mismos fueron realizados empleando un parámetro de red de 2.99 \AA y $15 \times 15 \times 15$ puntos k

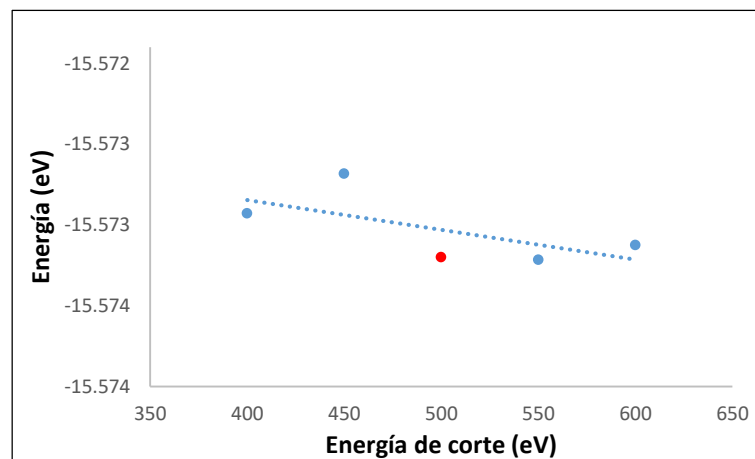


Figura 3.3: Energía vs energía de corte para un parámetro de parámetros de red $a = 2.99 \text{ \AA}$ un esquema de $15 \times 15 \times 15$ puntos k. En rojo, $E_{\text{cut-off}}$ elegida para los cálculos.

La optimización del parámetro de red, se realiza variando a entre 2.70 \AA y 3.10 \AA , como me muestra en la figura 3.4, con una $E_{\text{cut-off}}$ de 500 eV y $15 \times 15 \times 15$ puntos k. A partir del ajuste se obtiene un valor de a óptimo de 3.004 \AA en buen acuerdo con datos reportados para esta configuración magnética. La diferencia porcentual entre los valores reportados anteriormente no supera el 0.5%, por lo que se considera un buen acuerdo con los datos de literatura.

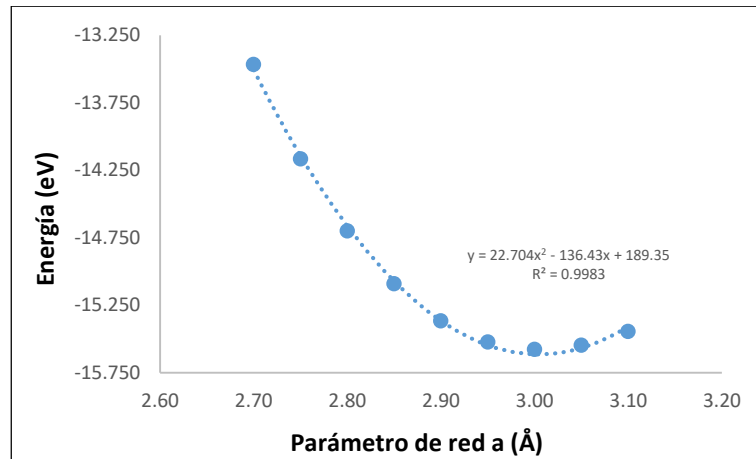


Figura 3.4: Energía en función del parámetro de red de la aleación FeRh *bulk*.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3.1. Los momentos magnéticos se encuentra en buen acuerdo con datos reportados [18].

Tabla 3.1: Resultados del modelado de la aleación FM FeRh *bulk*.

FeRh - FM	
Grupo espacial	221
Parámetro de red a [Å]	3.004
Relación c/a	1.00
Volumen de la celda unidad [Å ³]	27.12
Magnetización de la celda [μ _B]	4.205
Momento magnético Fe [μ _B]	3.18
Momento magnético Rh [μ _B]	1.03
N° átomos en la celda unidad	2
E/átomo [eV/at]	-7.789

3.4.2. FeRh antiferromagnético

El estado antiferromagnético se caracteriza por sub-celdas unidad interpenetradas en la estructura cristalina con diferentes configuraciones de espín. Como se mencionó en la introducción, Moruzzi y Marcus [20] compararon dos tipos de antiferromagnetismo, que se denominan Tipo I y Tipo II. Kim, Ramesh y kioussis [17] estudian una variedad mayor de configuraciones, a las que llaman A, A', C y G. En este trabajo, se estudian cuatro configuraciones posibles de acomodamiento de espines *up* y *down* denominadas A, B, C y D. Sus estructuras se indican en la tabla 3.2, donde se colocan datos de referencia y se ilustran en la figura 3.5.

Tabla 3.2: Configuraciones AFM estudiadas con las familias de planos cristalográficos correspondientes y datos de referencia.

Configuración	Familia de planos	Referencia
A	{110}	Conf. C: Kim y col. [17].
B	{001}	Conf. A: Kim y col. [17], Tipo I: Moruzzi y col. [20]
C	{111}	Conf. G-: Kim y col. [17], Tipo II: Moruzzi y col. [20] y Gruner y col. [21].
D	{010}	Conf. A': Kim y col. [17]

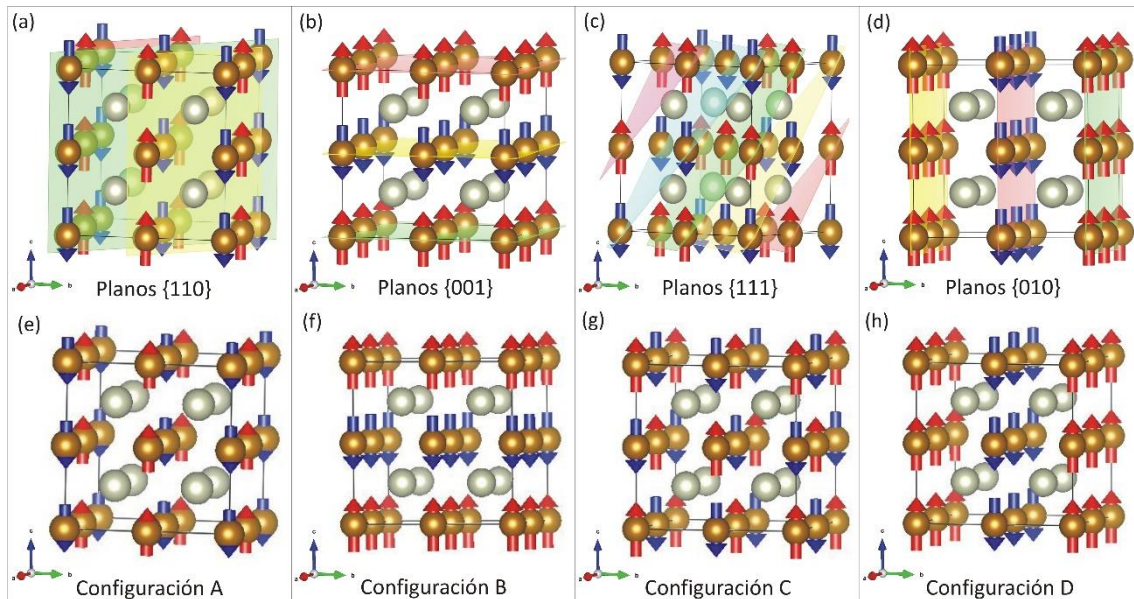


Figura 3.5: Configuraciones AFM A, B, C y D estudiadas en este trabajo con sus correspondientes familias de planos.

Para modelar las estructuras, se parte de celdas $2 \times 2 \times 2$ con parámetro de red $a = 3.00 \text{ \AA}$ y una relación $c/a = 1$, dejando relajar la estructura cristalina hasta minimizar su energía siguiendo el mismo procedimiento que para el caso FM. Los valores de referencia para a_{AFM} son 3.009 \AA [16], 2.987 \AA [19], 2.987 \AA [17] y 2.99 \AA [18] para la configuración AFM-G Tipo II. De datos de literatura antes mencionados, se sabe que la aleación FeRh-AFM presenta una configuración estable Tipo II [20]. Sin embargo, estudios recientes, por ejemplo, el de Kim y colaboradores [17], revelaron que existe una familia de estructuras estables o metaestables con diferencias de energías en el estado base de alrededor de 30 meV (por ejemplo, entre la Tipo I y la Tipo II). Es por esta razón, que se modelan varias posibilidades AFM para estudiar su comportamiento estructural y magnético. Los momentos magnéticos atómicos correspondientes a las

fases AFM, de acuerdo a datos de referencia, son $\sim \pm 3 \mu_B$ y $0 \mu_B$ para los átomos de Fe y Rh, respectivamente [18].

Los resultados obtenidos para las diferentes configuraciones se resumen en la tabla 3.3. En la misma se indican los parámetros de red calculados, la relación c/a , el volumen de equilibrio (V_0), la energía por átomo, los momentos magnéticos de los átomos (m) y la diferencia de energía (meV) entre las diferentes configuraciones con respecto a la configuración FM de menor energía.

Tabla 3.3: Parámetros de red calculados, relaciones c/a , volumen V_0 de equilibrio, energía por átomo (eV/at.), momentos magnéticos por átomo (μ_B) y las diferencias de energía (meV) entre las diferentes configuraciones con respecto a la configuración FM de menor energía. AFM (I)[#] corresponde a una estructura de simetría cúbica reportada [20], pero no la de menor energía.

Configuración	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Grupo espacial	E/at (eV/at.)	m Fe (μ_B)	m Rh (μ_B)	ΔE (meV)
FM	3.004	3.004	3.004	1.00	221	-7.789	3.18	1.03	0
AFM (I) [#]	2.997	2.997	2.997	1.00	221	-7.792	± 3.15	0.00	3.5
AFM (II)	2.988	2.988	2.988	1.00	221	-7.821	± 3.12	0.00	-32.6
AFM-A	2.750	2.750	3.496	1.27	123	-7.775	± 2.92	0.00	13.8
AFM-B	2.678	2.678	3.630	1.36	123	-7.789	± 2.63	0.00	-0.2
AFM-C	2.762	2.745	3.476	1.26	47	-7.825	± 2.90	0.00	-36.2
AFM-D	2.747	2.763	3.470	1.26	47	-7.825	± 3.29	0.00	-36.6

Como puede observarse, las diferencias entre los valores de energía por átomo de las diferentes configuraciones son del orden de la milésima, que está dentro de la incertidumbre del cálculo. Es decir, energéticamente no es posible elegir una configuración favorable.

De la tabla 3.3 se desprende que las estructuras con $c/a > 1$ son más estables en concordancia con resultados recientes, donde se observa que la celda tetragonal es más estable que la tipo II (la transformación de fase magnética isoestructural con configuración de AFM tipo II se consideraba como el estado de mínima energía [20]). Sin embargo, como se introdujo anteriormente, otros autores demostraron que la configuración cúbica tipo II es un estado metaestable, mientras que la celda expandida tetragonalmente con configuración AFM-C, es el estado global de mínima energía [17,22]. Otros estudios informan estructuras AFM ortorrómbicas [17] o una expansión estructural isotrópica de $\sim 0.7\%$, lo que indica que en la fase FM la estructura es

tetragonal [23]. La controversia que surgió en estos estudios es la motivación para el trabajo que se presenta aquí.

Es importante tener en cuenta que las estructuras obtenidas después de una optimización son sensibles a la geometría inicial. El caso más notorio es el de la estructura cúbica AFM tipo I. Si la geometría inicial es cúbica y no se permite que la simetría cambie (AFM (I) en la tabla 3.3) se obtiene una estructura con mayor energía (-7.792 eV/átomo). Si la geometría inicial es cúbica, pero en el proceso de optimización se permite modificar la simetría, se obtiene una estructura tetragonal con relación $c/a = 0.93$ y una menor energía (-7.804 eV/átomo). Sin embargo, si la estructura inicial es tetragonal con una relación $c/a = 1.25$, se obtiene una nueva estructura tetragonal, pero con una relación $c/a = 1.36$ (-7.789 eV/átomo). Esto corrobora que existe un universo de estructuras metaestables como ha sido observado por otros autores [17]. Estos resultados se resumen en la tabla 3.4. Otro caso a mencionar es la ligera diferencia de energía entre las configuraciones C y D. En principio, cualquiera de las dos podría considerarse como la más estable. Una forma de analizar por qué la configuración AFM-C es más estable que la correspondiente a la cúbica tipo II es analizando la distancia d_{hkl} entre los planos (111) para las diferentes configuraciones de espín calculadas. A partir de los valores de los parámetros de celda de la tabla 3.3 se pueden calcular las distancias interplanares; los valores obtenidos son 1.725 Å (tipo II) y 1.698 Å (ortorrómbica) lo que resulta en una reducción del 1.5%. Obviamente, nuevamente nos enfrentamos con la importancia de los factores estructurales. Siguiendo el mismo razonamiento, ¿por qué la diferencia en la estabilidad energética si se comparan las configuraciones B (planos 001) y D (planos 010), si originalmente ambas partieron de la misma estructura geométrica pero diferentes configuraciones magnéticas?. Si se calculan las correspondientes distancias interplanares considerando las estructuras optimizadas los valores obtenidos son: $d_{001} = 3.470$ Å (tetragonal-B) y $d_{010} = 2.763$ Å (ortorrómbica-D). Nuevamente se observa reducción de las distancias en las estructuras más estables. Para comprender mejor este análisis, también hemos calculado el cambio de entropía entre ambas estructuras en comparación cuyo gráfico se presenta en la sección 3.5.3.

Tabla 3.4: Resultados obtenidos partiendo en todos los casos de estructuras cúbicas (c) o tetragonales (t) modificando solo el orden magnético y permitiendo que las estructuras relajen.

Fase	Parámetros iniciales				Parámetros finales				E/at (eV)	mm Fe (μ_B)	mm Rh (μ_B)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a			
AFM-A (c)	2.987	2.987	2.987	1.00	2.751	2.751	3.491	1.27	-7.773	± 2.92	0.00
AFM-B (c)	2.987	2.987	2.987	1.00	3.063	3.063	2.858	0.93	-7.804	± 3.13	0.00
AFM-C (c) II	2.987	2.987	2.987	1.00	2.988	2.988	2.988	1.00	-7.821	± 3.12	0.00
AFM-D (c)	2.987	2.987	2.987	1.00	3.062	2.857	3.062	1.00	-7.803	± 3.13	0.00
AFM-A (t)	2.987	2.987	3.734	1.25	2.750	2.750	3.496	1.27	-7.775	± 2.92	0.00
AFM-B (t)	2.987	2.987	3.734	1.25	2.678	2.678	3.630	1.36	-7.789	± 2.63	0.00
AFM-C (t)	2.987	2.987	3.734	1.25	2.762	2.745	3.476	1.26	-7.825	± 2.90	0.00
AFM-D (t)	2.987	2.987	3.734	1.25	2.779	2.772	3.430	1.24	-7.825	± 3.29	0.00

A continuación, se presentan en la tabla 3.5 un resumen de los resultados obtenidos para la estructura estable AFM-C.

Tabla 3.5: Resultados del modelado de la aleación FeRh-AFM para la configuración C.

FeRh - AFM	
Grupo espacial	47
Parámetro de red a [Å]	2.762
Parámetro de red b [Å]	2.745
Parámetro de red c [Å]	3.476
Relación c/a	1.26
Volumen de la celda unidad [Å ³]	26.35
Magnetización de la celda [μ_B]	0.00
Momento magnético Fe [μ_B]	± 2.90
Momento magnético Rh [μ_B]	0.00
N° átomos en la celda unidad	8
E/átomo [eV/at]	-7.825

3.4.3. FeRh no magnético

Como se mencionó anteriormente, la aleación FeRh con composición equiatómica es magnética, sin embargo, para evaluar la contribución magnética a las diferentes propiedades, se realiza un cálculo no magnético (NM), es decir, sin polarización de espín. Para ello, se parte de la misma celda unidad que en el caso FM, con iguales parámetros de cálculo y se deja optimizar. Los resultados para este sistema se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6: Resultados del modelado de la aleación FeRh no magnética.

FeRh - NM	
Estructura cristalina	Tipo CsCl
Grupo espacial	221
Parámetro de red a [Å]	2.923
Relación c/a	1.00
Volumen de la celda unidad [Å ³]	24.98
Magnetización de la celda [μ _B]	0.00
Momento magnético [μ _B /átomo]	0.00
N° átomos en la celda unidad	2
E/átomo [eV/at]	-7.246

3.5. Análisis de las propiedades de la aleación

3.5.1. Módulo de Bulk

Para obtener el módulo de bulk se calcularon la energía total (E) y la presión externa (P) variando ligeramente los valores de volumen (V) alrededor del de equilibrio (hasta ± 5%) y dejando relajar todas las coordenadas externas e internas del sistema. El valor se obtuvo a partir de la ecuación 3.2:

$$B = - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V_0} \quad (3.2)$$

donde P es la presión del sistema, V es el volumen de la celda y V₀ es el volumen de la celda optimizada. Los resultados del módulo de bulk para el FeRh no magnético se presentan en la figura 3.6. En la tabla 3.7 se resumen todos los resultados obtenidos para el módulo de bulk.

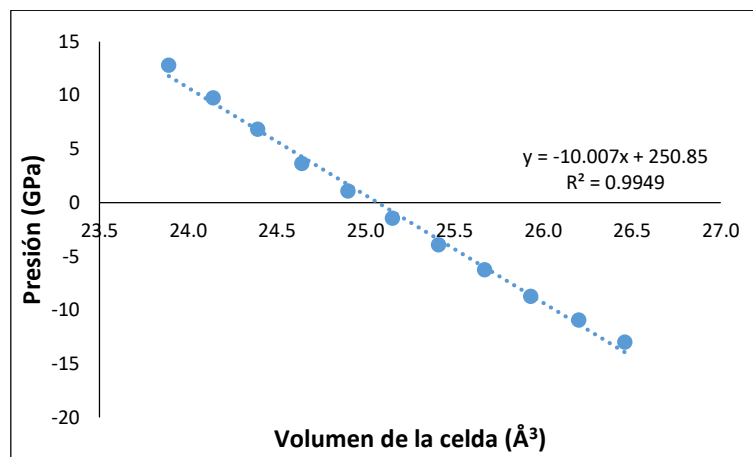


Figura 3.6: Presión vs volumen de la celda para calcular el módulo de bulk de FeRh - NM.

Para el caso ferromagnético, se repite el procedimiento anterior para calcular el módulo de bulk a partir del gráfico de presión en función del volumen de la celda, y reemplazando para el volumen de la celda unidad optimizada. El resultado se muestra en la tabla 3.7 y se compara con valores publicados en la literatura.

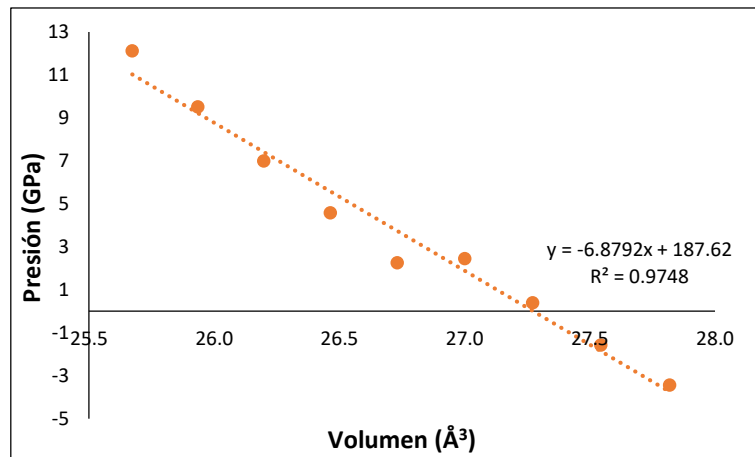


Figura 3.7: Presión vs volumen de la celda para calcular el módulo de bulk de FeRh- FM.

Para las configuraciones antiferromagnéticas, se calcula el módulo de bulk para las configuraciones C y D. Para comparar, se calcula también la estructura Tipo II, cúbica. Los resultados para todos sistemas estudiados se resumen en la tabla 3.7.

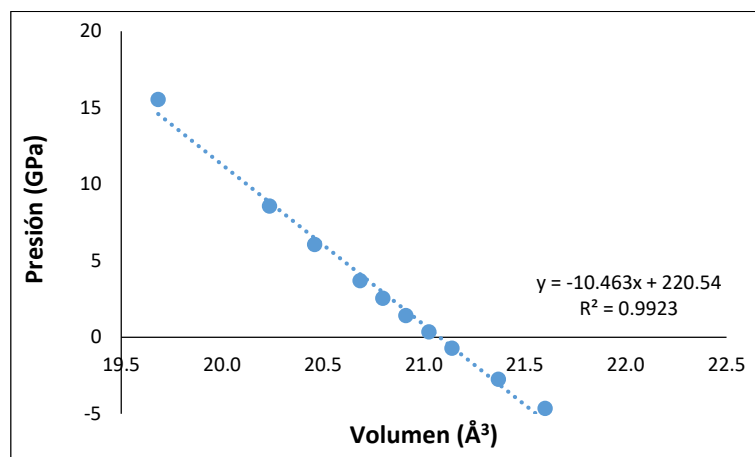


Figura 3.8: Presión vs volumen de la celda para calcular el módulo de bulk de FeRh-AFM-C.

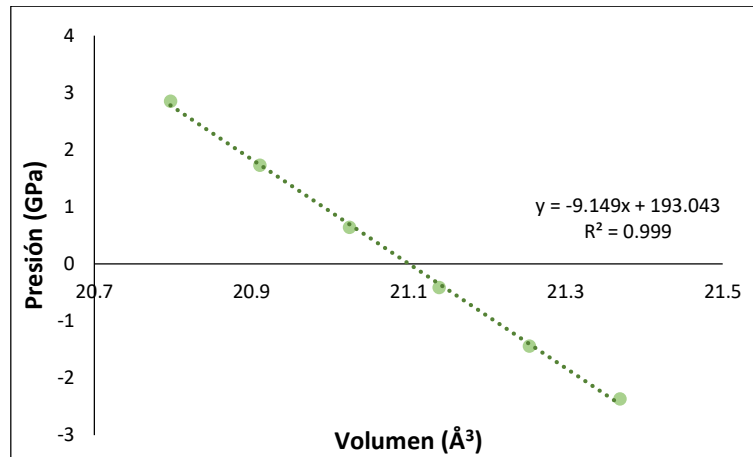


Figura 3.9: Presión vs volumen de la celda unitaria para calcular el módulo de bulk de FeRh-AFM-D.

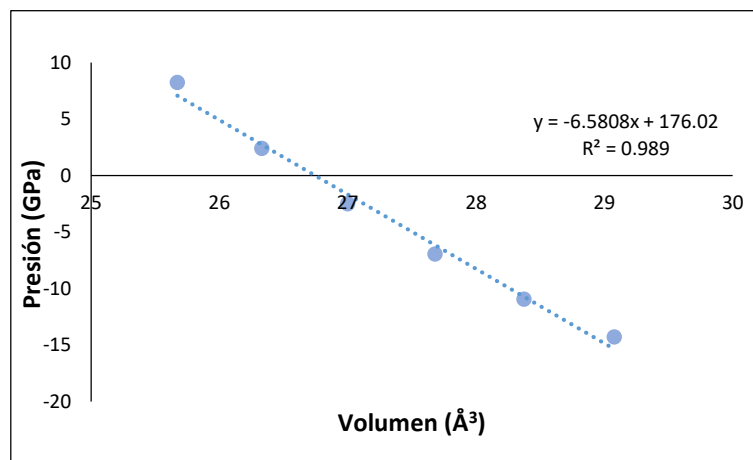


Figura 3.10: Presión vs volumen de la celda para calcular el módulo de bulk de FeRh-AFM-cúbica Tipo II.

Tabla 3.7: Módulo de bulk.

Sistema	Módulo de bulk [GPa]	Referencias
FeRh-NM	250	
FeRh-FM	186	219.4 [24] -193 [21] -202 [20]
FeRh-AFM – Configuración C	276	
FeRh-AFM – Configuración D	242	
FeRh-AFM – Tipo II - Cúbico	176	197 [21]-214.4 [20]

3.5.2. Estructura electrónica

Para estudiar las propiedades electrónicas de la aleación FeRh no magnético, se grafican las LDOS y se analizan las contribuciones d de los átomos de Fe y Rh, como se muestra en la figura 3.11, donde el origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi. La densidad de estados electrónicos total (DOS) fue reportada anteriormente

por Szajek y Morkowski [16] y se encuentran en buen acuerdo con los resultados aquí mencionados.

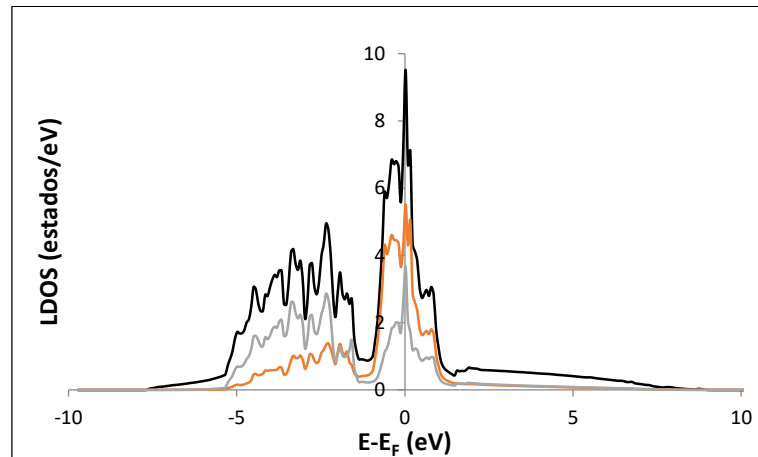


Figura 3.11: Densidad de estados para la aleación FeRh resultante de un cálculo NSP. Se indica la DOS en negro y las LDOS para el Fe y para el Rh en naranja y gris, respectivamente.

En el caso de la aleación FeRh-FM, la gráfica de las LDOS se muestra en la figura 3.12, para poder analizar las contribuciones *d* de los átomos de Fe y Rh en la fase ferromagnética. Se puede observar un desbalance entre los estados *up* y *down* de la DOS (en negro), característica de los materiales ferromagnéticos, con ocupación distinta de cero al nivel de Fermi. Los espines *down* se representan con valores negativos para facilitar la visualización y en línea de puntos, mientras que, en líneas llenas, los estados con espín *up*. Cálculos de densidades de estados, fueron también realizados por Sandratskii y Mavropoulos [25], Turek y colaboradores [26], Koenig [27].

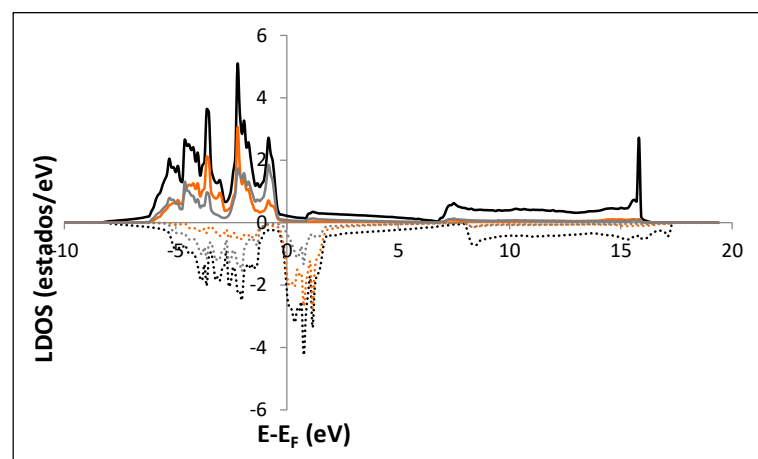


Figura 3.12: Densidad de estados electrónicos (DOS) de la aleación equiatómica FeRh en su fase ferromagnética (en negro). LDOS obtenidas a partir de las contribuciones de los electrones 3*d* para Fe (en naranja) y 4*d* para Rh (en gris).

En la figura 3.13 se presentan las densidades de estados electrónicos DOS y las densidades locales LDOS para las diferentes configuraciones antiferromagnéticas estudiadas. En términos generales, tanto las formas de las curvas como los anchos de banda son similares. Sin embargo, se pueden mencionar algunas características. En primer lugar, el número de estados a nivel de Fermi de los sistemas A y B de AFM, que son los más inestables (del orden de 22 estados/eV) es notablemente mayor que en los casos de los sistemas más estables C y D (del orden de 13 estados/ eV). En segundo lugar, si estas últimas curvas se comparan con la LDOS correspondiente de la fase FM (aproximadamente 8 estados/eV considerando el mismo tamaño de celda) se observa un cambio en el nivel de Fermi en la transición de fase magnética. Esta variación puede explicar la contribución de los electrones al cambio en la entropía de la muestra cuando se produce la transición de fase. Estos estudios se presentan en la siguiente sección.

Es interesante resaltar los cambios observados en la magnetización de los átomos de Fe y Rh para las configuraciones AFM. Estudios teóricos atribuyen el momento magnético nulo de los átomos de Rh como una consecuencia de la hibridización entre una sub-red local con espines *up* y otra sub-red local con los espines *down*. Sin embargo los átomos de Fe mantienen sus valores cercanos a los de la fase FM [25]. Es importante destacar que la estructura de máximos en las LDOS refleja una fuerte polarización de espín, como en el caso FM. Esto también puede explicar que los átomos de Rh no promedian la influencia de los dos estados opuestos de Fe, sino que los estados de los átomos de Rh se hibridizan localmente con los estados de espín de los átomos que se encuentran a su alrededor, es decir, se produce una mayor superposición entre ellos. Por lo tanto, la formación del momento magnético del Rh se rige por la fuerte covalencia entre él y los estados de espín polarizados de los átomos de Fe vecinos.

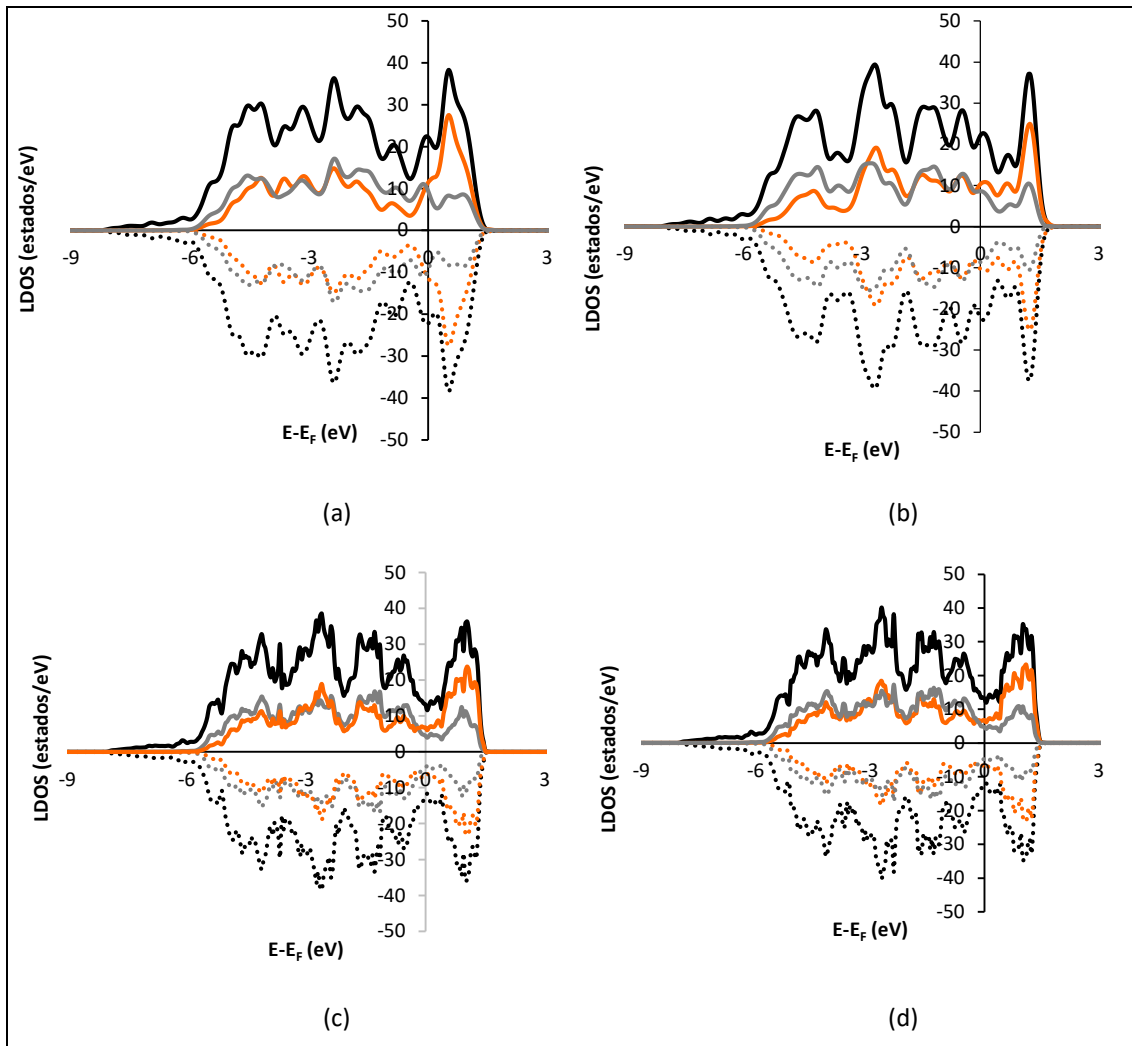


Figura 3.13: Densidad local de estados (LDOS) de la aleación FeRh obtenida para las configuraciones AFM: A (a), B (b), C (c) y D (d). El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi. Las densidades de estados con espín *down* se representan con valores negativos para facilitar su visualización. Referencia de color: DOS totales de FeRh en negro, LDOS de Fe (d) Fe en naranja y LDOS (d) Rh en gris.

La tabla 3.8 indica los valores de las densidades de estados al nivel de Fermi obtenidos a partir de las correspondientes curvas DOS en cada uno de los casos estudiados. Para la aleación AFM, se seleccionaron las estructuras más estables, C y D.

Tabla 3.8: Densidades de estados al nivel de Fermi ($g(E_F)$). Los valores correspondientes a las fases AFM fueron corregidos teniendo en cuenta la diferencia en la cantidad de átomos con la celda FM.

DOS (E_F)	NM	FM	AFM-C	AFM-D
$g(E_F)_{up}$	9.522	0.222	1.648	1.686
$g(E_F)_{dn}$	-	1.863	1.648	1.686

3.5.3. Propiedades termodinámicas

Para determinar la estabilidad de las fases FM y AFM, así como la contribución fonónica a la transición metamagnética, se calcularon las estructuras de las bandas de fonones para ambas configuraciones magnéticas. Estos cálculos requieren un criterio de convergencia de fuerzas muy exigente. Las correspondientes dispersiones de fonones para FM y AFM se muestran en la figura 3.14 que corresponden a las estructuras (a) FM cúbica, (b) FM tetragonal, (c) AFM Tipo I, (d) AFM Tipo II, (e) AFM-A, (f) AFM-B, (g) AFM-C y (h) AFM-D. Sorprendentemente, se encontró una frecuencia imaginaria para la fase AFM cúbica, lo que implica que no es una estructura estable, de acuerdo con lo observado en estudios recientes [17,22,28,29].

A partir de las frecuencias fonónicas se calculan las propiedades térmicas siguiendo las expresiones de la termodinámica estadística. La idea es observar los cambios en las propiedades termodinámicas con el aumento de la magnetización al elevar la temperatura en la aleación FeRh equiatómica. Algunos autores sugieren que la desviación podría ir acompañada de un cambio entrópico que incluye las contribuciones de la red y la electrónica, y despreñar las contribuciones magnéticas [22].

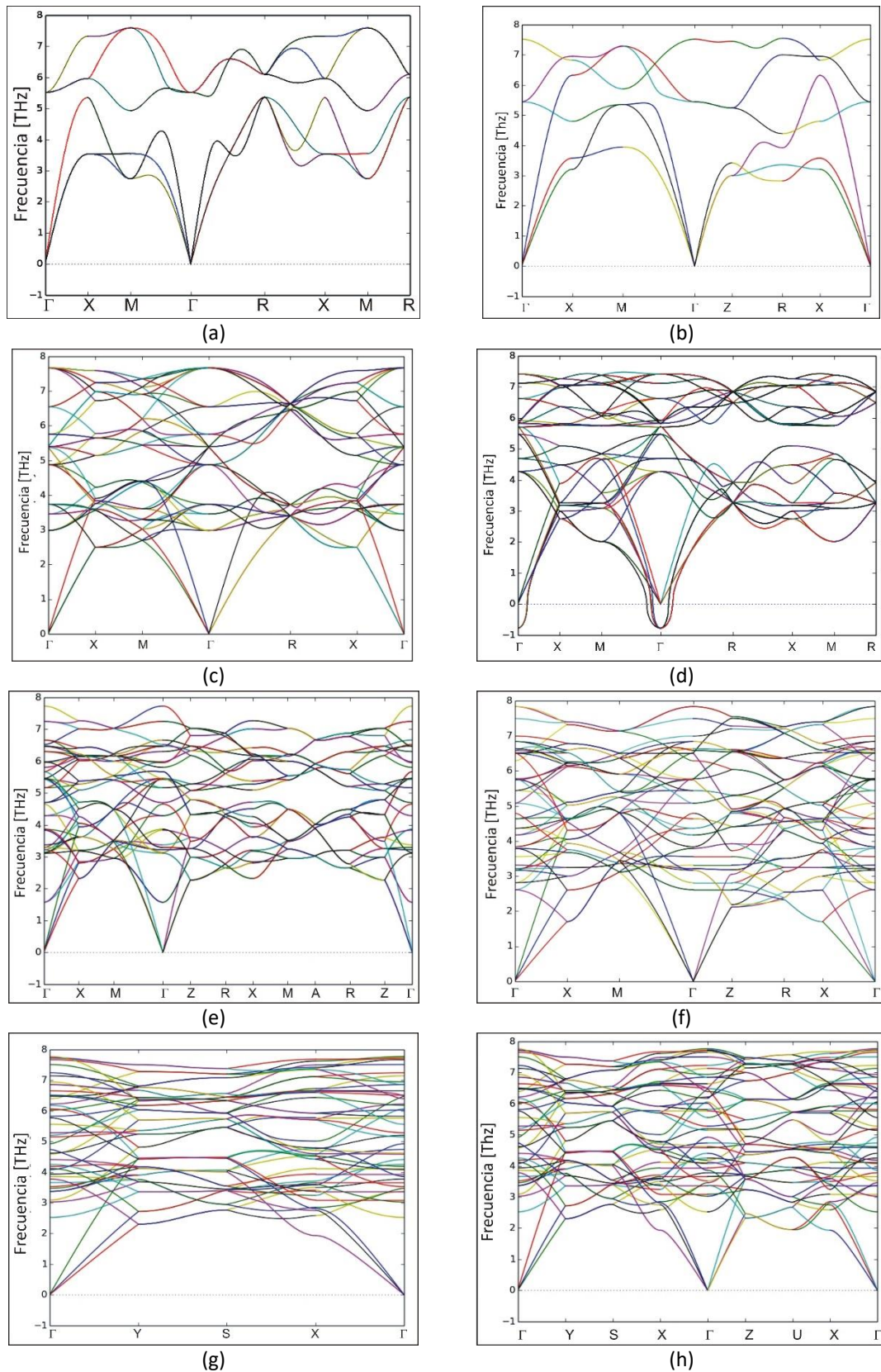


Figura 3.14: Frecuencias de fonones para las estructuras FM y AFM, calculadas por el método de pequeños desplazamientos (0.01 Å). La configuración Tipo II tiene un modo inestable de fonón en el punto Γ (0,0,0).

A partir del espectro vibracional y su contribución al calor específico de la red, se puede determinar la frecuencia de Debye (ω_D) y a partir de ahí los valores de temperatura de Debye (θ_D) correspondientes, empleando la ecuación 3.3.

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (3.3)$$

Los resultados obtenidos para las diferentes configuraciones se presentan en la tabla 3.9. La temperatura de Debye para la aleación FM muestra un valor similar al obtenido experimentalmente, cerca de la composición equiatómica, de $\theta_D = 393$ K [30]. Las temperaturas de Debye calculadas para las fases AFM son algo más altas que las reportadas experimentalmente por Kreiner y colaboradores de 410 K [31].

Tabla 3.9: Temperatura de Debye para las diferentes configuraciones magnéticas.

Fase	θ_D (K)
AFM-A (c)	463.5
AFM-B (c)	384.4
AFM-C (c) II	447.8
AFM-D (c)	384.3
AFM-A (t)	468.7
AFM-B (t)	457.9
AFM-C (t)	484.3
AFM-D (t)	495.6

El calor específico para las fases NM, FM y todas las configuraciones AFM estudiadas, en función de la temperatura para valores entre 0 y 500 K, se muestra en la figura 3.15 en unidades de k_B /f.u. de FeRh. En todos los casos, se verificó que para altas temperaturas, el calor específico tiende al valor clásico de Dulong y Petit de 25 J/molK para sólidos [32].

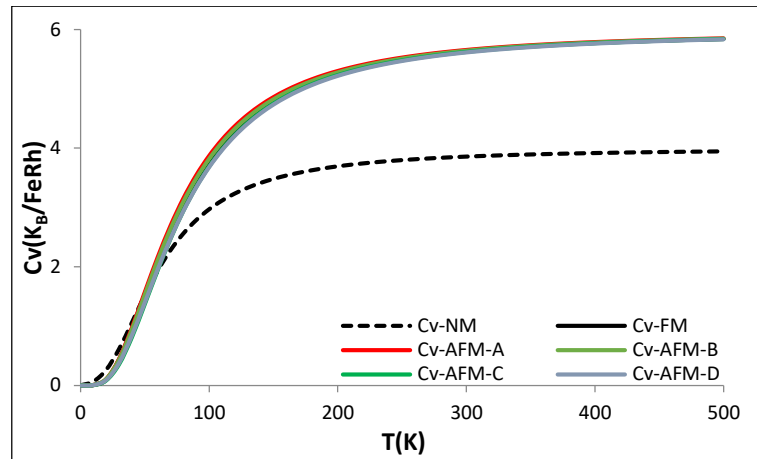


Figura 3.15: Calor específico en función de la temperatura para los casos no magnético (NM), y las fases FM y AFM A, B, C y D.

Las principales contribuciones al calor específico son provenientes de las vibraciones de la red (fonones), la electrónica (electrones de conducción) y la magnética (magnones). Las primeras dos contribuciones pueden determinarse (para $T \ll \theta_D$) a partir de la gráfica de C_v/T vs T^2 (figura 3.16) y usando el ajuste conocido $C_v/T = \gamma + \beta T^2$. A bajas temperaturas, el calor específico electrónico excede vibracional, porque este último es cero a 0 K y aumenta solo lentamente con T (proporcional a T^3). La constante de Sommerfeld γ está dada por la ecuación (3.4) [27] y es una buena medida de la densidad de estados al nivel de Fermi, $g(E_F)$.

$$\gamma = \frac{\pi k^2}{3} g(E_F) \quad (3.4)$$

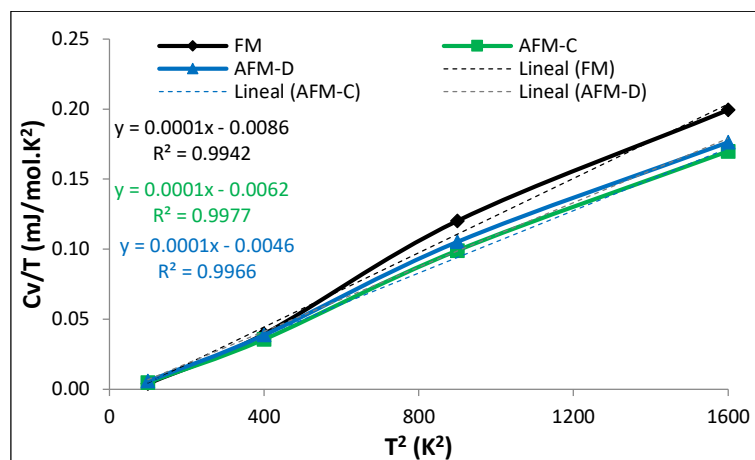


Figura 3.16: Gráfico de C_v/T vs T^2 empleando el ajuste $C_v/T = \gamma + \beta T^2$.

Los valores obtenidos para los coeficientes γ y β se resumen en la tabla 3.10. Estos resultados siguen la tendencia de $\gamma_{AFM} < \gamma_{FM}$ de acuerdo con lo observado previamente por Ricodeau y col. [28] y se corroboran con los valores de densidad de estados de la tabla 3.8.

Tabla 3.10: Valores de los coeficientes γ y β del calor específico.

	γ [mJ/mol K ²]	γ Referencia	β [mJ/mol K ⁴]
FM	8.6	8.3 [30]	0.13
AFM-C	6.20	3.5 [30]	0.11
AFM-D	4.63		0.11

Puede verse en la figura 3.15 que los datos de calor específico para la aleación FM prácticamente se alinean con los datos de las configuraciones AFM; es por esta razón que las diferencias del calor específico entre la fase FM y las diferentes configuraciones AFM se trazaron en la figura 3.17.

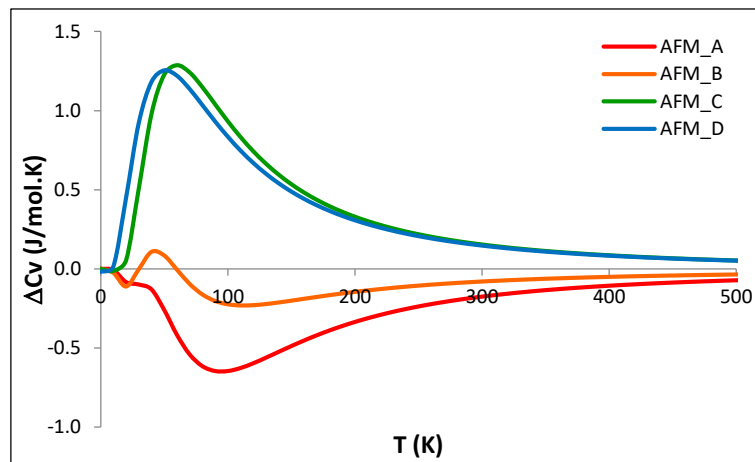


Figura 3.17: Diferencia entre el calor específico ferromagnético y diferentes configuraciones AFM en función de la temperatura.

Por otra parte, como se sabe, la integración de $\Delta C_v/T$ permite evaluar el cambio de entropía (ΔS) involucrado en la transición metamagnética AFM-FM. Para estimarlo, se grafica $\Delta C_v/T$ en función de la temperatura (figura 3.18) y se evalúa la integral numéricamente entre 0 y 330 K. Los valores correspondientes para las diferentes configuraciones antiferromagnéticas (A, B, C, D) son: $-0.12 K_B/f.u.$ ($-0.97 J/mol K$), $-0.03 K_B/f.u.$ ($-0.29 J/mol K$), $0.23 K_B/f.u.$ ($1.91 J/mol K$) y $0.22 K_B/f.u.$ ($1.83 J/mol K$)

respectivamente. Como se mencionó anteriormente, las configuraciones de AFM más estables son las C y D; por lo tanto, estos valores de cambio de entropía pueden compararse con los resultados publicados por Cooke y col. [30] de 2.7 J/mol.K y por Ricodeau y col. [33] de 2.2 J/mol.K (para $T_0 = 322$ K).

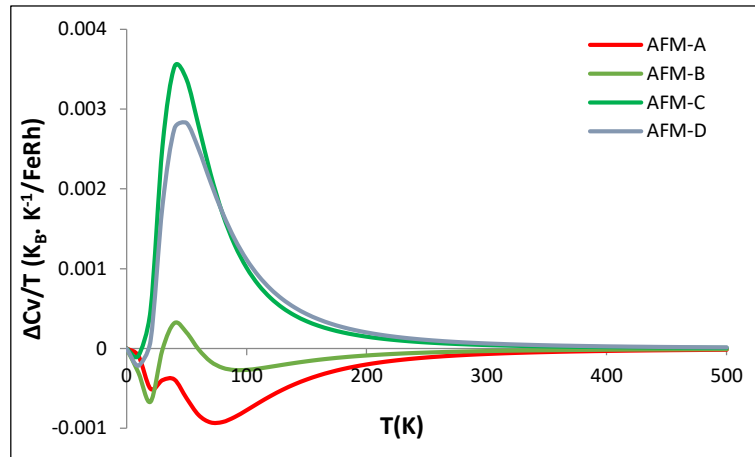


Figura 3.18: Diferencia entre el calor específico electrónico FM y AFM dividido por la temperatura.

Para las fases NM, FM y AFM con configuraciones C y D se calcula la entropía, como se puede observar en la figura 3.19. Para conocer la diferencia de entropía entre las diferentes fases AFM y NM respecto a la fase FM, se realiza un gráfico que se muestra en la figura 3.20. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura, existe una relación lineal entre ΔS y T . El ajuste lineal correspondiente para $20\text{K} < T < 100\text{K}$, figura 3.21, da un valor para la pendiente de 10(9) mJ/molK para la configuración C(D), respectivamente, que es comparable con la obtenida experimentalmente de 11 mJ/mol K [28,34] utilizando diferentes muestras de FeRh en diferentes composiciones.

Para conocer la diferencia de entropía en función de la temperatura de las configuraciones antiferromagnéticas correspondientes a la estructura cúbica (tipo II) respecto de las celdas ortorrómbicas con configuraciones AFM-C y D se realiza un gráfico que se muestra en la figura 3.22. Se obtiene como resultado diferencias negativas del orden de la décima en unidades K_B/FeRh . Esto indica que la entropía es mayor para la estructura cúbica (tipo II) en ambos casos, pero se acentúa para la estructura AFM-C, alcanzando su mayor valor a 100 K cuando las gráficas se separan alrededor de

0.04 k_B /FeRh. Cualitativamente esto indica que tanto el orden magnético como la estructura cristalina contribuyen a la entropía del sistema.

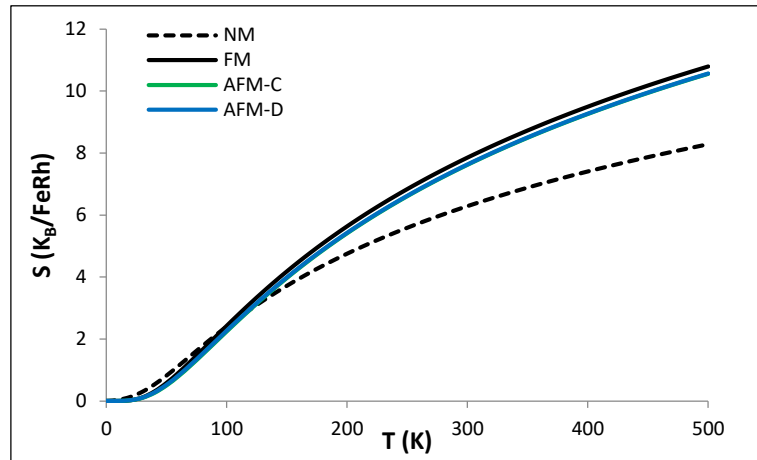


Figura 3.19: Entropía (k_B /f.u.) para el caso no magnético, FM y AFM C y D.

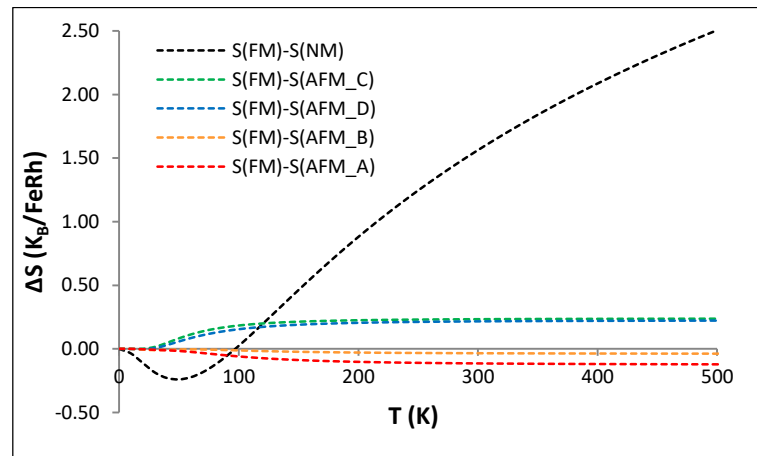


Figura 3.20: Diferencia de entropía entre las fases FM y AFM A, B, C y D.

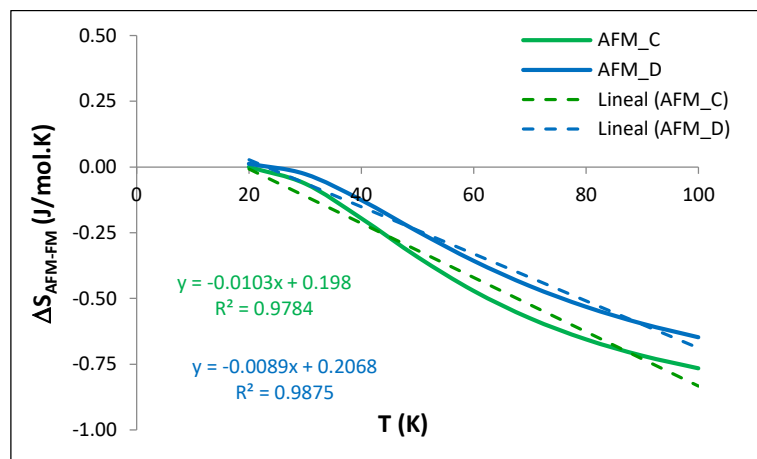


Figura 3.21: Comportamiento lineal entre ΔS y T , donde ΔS es la diferencia de entropía entre las fases FM y AFM. Los correspondientes ajustes dan pendientes de 10 $\text{mJ/mol}\cdot\text{K}$ y 9 $\text{mJ/mol}\cdot\text{K}$ para las configuraciones C y D, respectivamente.

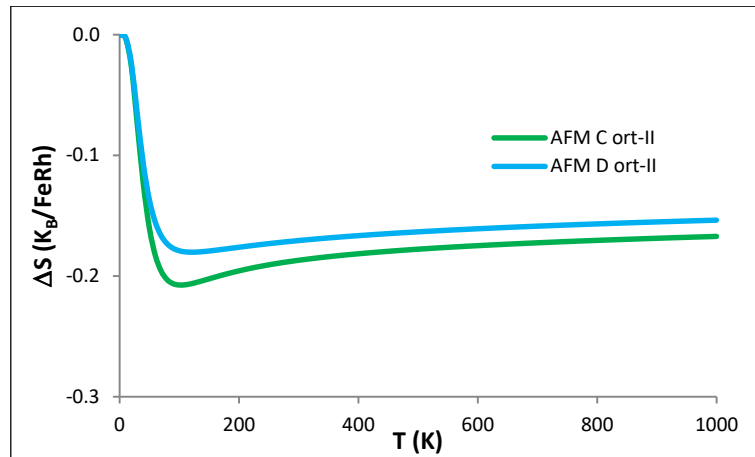


Figura 3.22: Diferencia de entropía total calculada entre las estructuras cúbicas (tipo II) y las estructuras ortorrómbicas Configuración de AFM-C (línea verde) y AFM-D (línea azul claro).

Un análisis cualitativo de las variaciones observadas en la gráfica de ΔS_{FM-NM} vs T (figura 3.23) permite concluir que la parte magnética contribuye más a la transición que las correspondientes contribuciones electrónica y vibracional. Como se sabe, los materiales magnéticos exhiben un calor específico adicional o "anómalo" además del calor específico normal causado por el movimiento térmico de la red cristalina y, por lo tanto, tienen una entropía adicional debido a la presencia de espines. En el caso FM, para los magnones a bajas temperaturas, el calor específico es proporcional a $\beta_{FM}T^{3/2}$, mientras que para el caso AFM el calor específico es proporcional a $\beta_{AFM}T^3$ [35,36]. Sin embargo, la tarea de calcular la contribución magnética al calor específico es difícil. Una forma de estimar su contribución es calculando el calor específico para el caso no magnético (NM) y compararlos. En particular, para analizar esta contribución, se incluyó en el gráfico de la figura 3.15 el calor específico del sistema no magnético en línea de puntos.

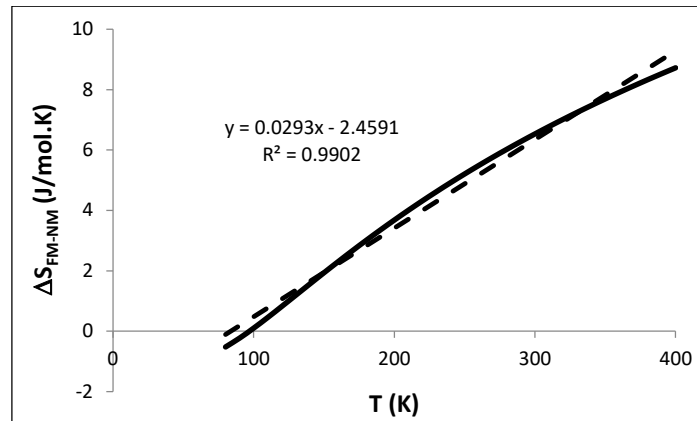


Figura 3.23: Comportamiento lineal entre ΔS y T , donde ΔS es la diferencia de entropía entre las fases FM y NM. El ajuste lineal conduce a una pendiente de 29 mJ/mol K.

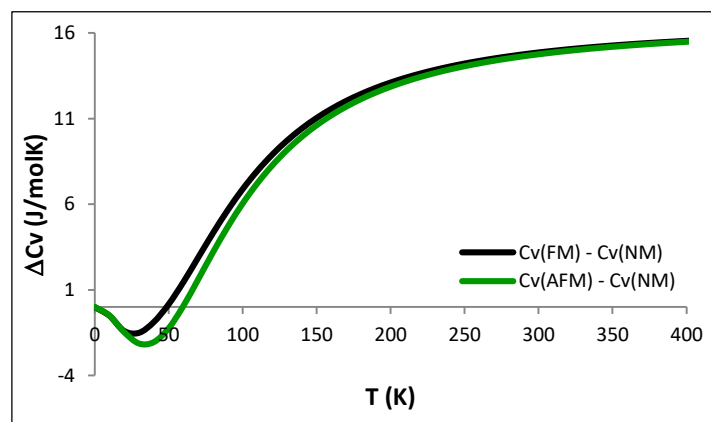


Figura 3.24: Diferencia entre el calor específico FM y AFM-C y el NM en función de la temperatura.

La diferencia en el calor específico entre las fases FM/AFM y NM se muestra en la figura 3.24. Se puede observar que, por debajo de 50 K el calor específico NM es mayor y comienza a disminuir respecto a la fase FM. Entre 50 K y 100 K se puede observar un comportamiento que obedece la ley de las ondas de espín de $T^{3/2}$ como se indica en la figura 3.25(a). Un análisis similar del ajuste de la contribución magnética respecto de T^2 se realizó para el caso AFM y se muestra en la figura 3.25(b). Los valores ajustados son 28.7 mJ/mol K² para β_{FM} y 0.02 mJ/mol K² para β_{AFM} .

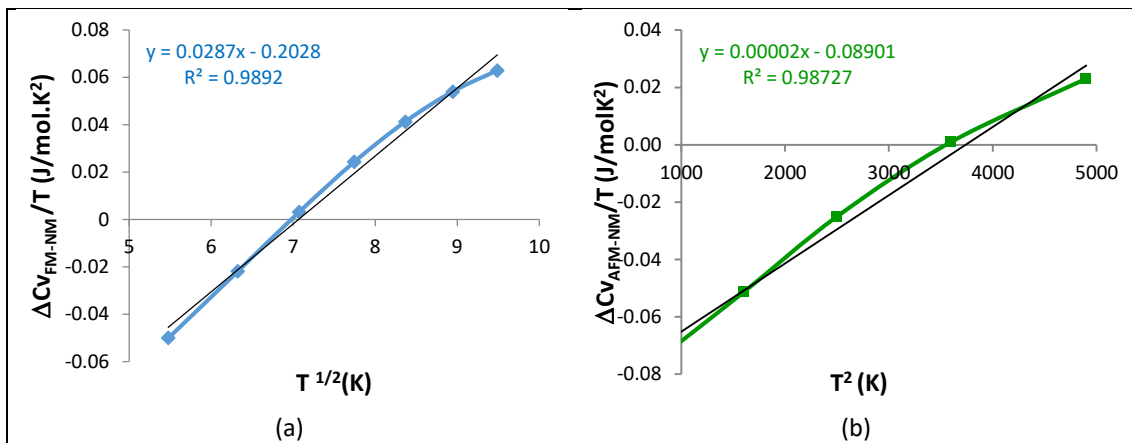


Figura 3.25: Diferencia entre el calor específico FM/AFM y el no magnético (NM) dividido por la temperatura T en función de $T^{1/2}$ y T^2 .

3.5.4. Propiedades termoeléctricas y de transporte

Los materiales con determinadas propiedades termoeléctricas son capaces de convertir el calor directamente en electricidad. En esta sección, se calculan las propiedades de transporte electrónico y las propiedades termoeléctricas empleando el código BoltzTraP2 a partir de un cálculo optimizado con VASP. Las estructuras de bandas electrónicas se muestran en la figura 3.26, donde se eligen caminos de puntos k de alta simetría para la estructura cúbica (FM) y tetragonal u ortorrómbica (AFM). Éstas estructuras son la entrada del paquete BoltzTraP que utiliza un esquema de expansión de Fourier para ajustar la estructura de bandas y realizar los cálculos de propiedades de transporte. Los coeficientes de transporte los calcula en función de la aproximación de banda rígida (RBA) que supone que cambiar la temperatura o dopar un sistema, no cambia la estructura de bandas. Las ecuaciones que emplea el programa para calcular el coeficiente Seebeck, la conductividad eléctrica y el tensor de transporte de conductividad térmica se indican en las referencias [10,11].

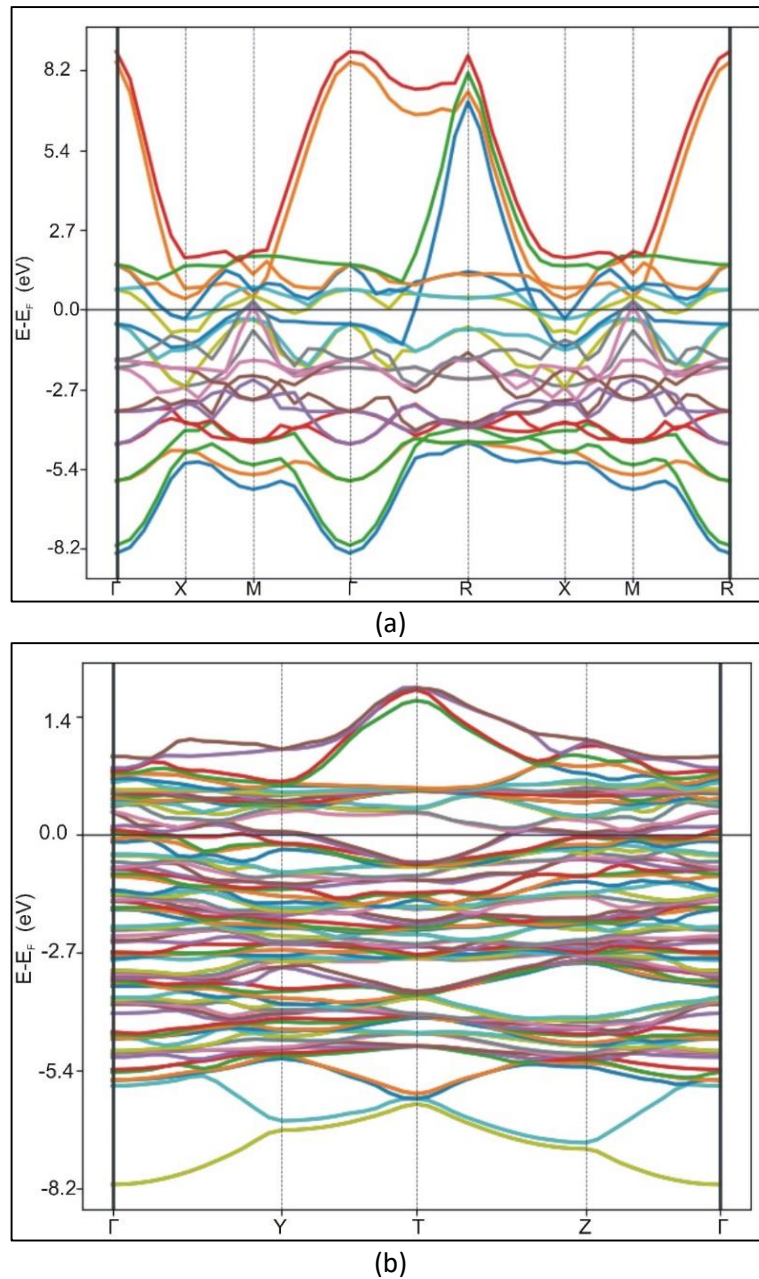


Figura 3.26: Estructura de bandas para FeRh FM (a) y AFM (b) empleadas para el cálculo de propiedades termoeléctricas.

El tiempo de relajación τ depende, en principio, tanto del vector de onda como de la frecuencia, por lo que no es independiente de la temperatura como se lo considera comúnmente, pero por simplicidad generalmente no se tiene en cuenta. BoltzTraP trata el tiempo de relajación como una constante, asociada con la aproximación constante del tiempo de relajación (CRTA) y se ha demostrado que es una suposición razonable [36]. La CRTA significa que el coeficiente Seebeck y el coeficiente Hall se vuelven independientes de la tasa de dispersión (*scattering rate*), por lo que éstas propiedades pueden obtenerse en función del dopaje y la temperatura. En este trabajo, los cálculos

para todas las propiedades electrónicas de transporte se realizaron con una aproximación de constante de tiempo de relajación $\tau = 1.0 \times 10^{-14}$ s, que es el valor elegido a menudo en cálculos similares. Para calcular las propiedades dependientes de la temperatura, se calculan algunas propiedades de transporte en función del potencial químico, con valores de temperatura entre 173 K y 398 K con intervalos de 25 K. Estos valores se han seleccionado por debajo y por encima de la temperatura de transición FM/AFM.

La figura 3.27 muestra los cálculos de conductividad eléctrica (σ), conductividad térmica (κ) y coeficiente Seebeck (S) en función del potencial químico para tres temperaturas seleccionadas para las fases FM (a-c) y AFM (d-f).

Si bien la magnitud de la conductividad eléctrica prácticamente no presenta cambios con la temperatura en los valores seleccionados, la conductividad térmica aumenta con la temperatura. En particular, se observa un máximo de conductividad eléctrica a valores de $\mu - E_F$ igual a ~ 4 eV para la fase FM y ~ 2 eV para la AFM. El aumento en σ significa que hay mayores concentraciones de portadores. Para el rango de potenciales químicos estudiados, se observan oscilaciones entre los valores positivos y negativos del coeficiente de Seebeck. A diferencia de un material semiconductor en el que se puede analizar el comportamiento en el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, en una aleación metálica la intersección de las bandas complica el análisis obteniendo oscilaciones como las observadas en la figura 3.27 (c-f). Sin embargo, no se observan cambios en el coeficiente de Seebeck con la temperatura en este gráfico, razón por la cual se grafica para algunos valores de μ , el coeficiente S en función de temperatura.

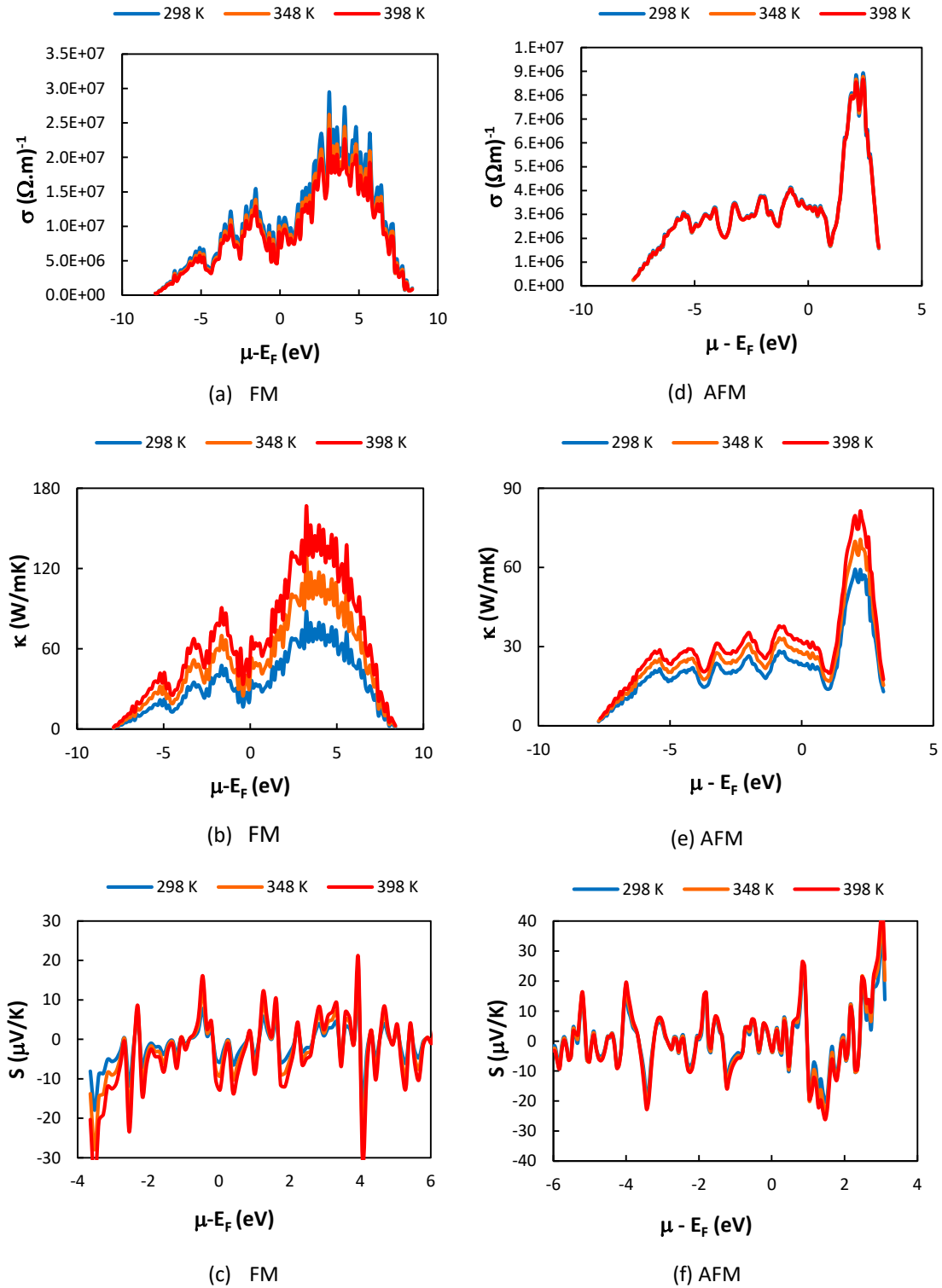


Figura 3.27: Conductividad eléctrica (σ), Conductividad térmica (κ) y coeficiente Seebeck (S) en función del potencial químico (μ) para tres temperaturas para las fases FM (a-c) y AFM-C (d-f).

La magnitud del coeficiente Seebeck AFM aumenta con la temperatura para un valor de potencial químico cercano a la energía de Fermi, como se ilustra en la figura 3.28. Solo los portadores con energía en las proximidades del nivel de Fermi contribuyen

efectivamente al transporte de carga, porque S depende tanto de la densidad de estados como de la función de distribución de Fermi [11]. Un comportamiento opuesto presenta S para la fase FM, disminuye con la temperatura. Llamativamente, las curvas se intersectan para un valor de temperatura cercano a la temperatura de transición de fase.

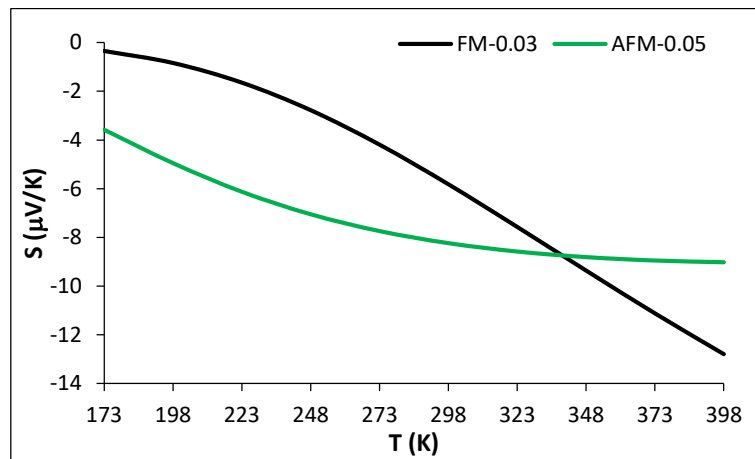


Figura 3.28: Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para algún valor de potencial químico cercano a la energía de Fermi y fases magnéticas: FM ($\mu-E_F = 0.03$) y AFM ($\mu-E_F = 0.05$).

Otra consecuencia de la transición AFM a FM es una caída de la resistividad ρ en la fase FM en comparación con el estado AFM. A partir de los valores de conductividad obtenidos, la resistividad se calcula en un rango de temperaturas desde 173 a 398 K para diferentes valores de potencial químico. En la figura 3.29, se seleccionan valores de energía cercanos al nivel de Fermi para observar su comportamiento. Por un lado, se ve que la resistividad en la fase FM es efectivamente menor que la de la fase AFM; por otro lado, el valor ρ en la fase AFM no varía mucho para diferentes valores de energía, a diferencia de lo que se observó en la fase FM.

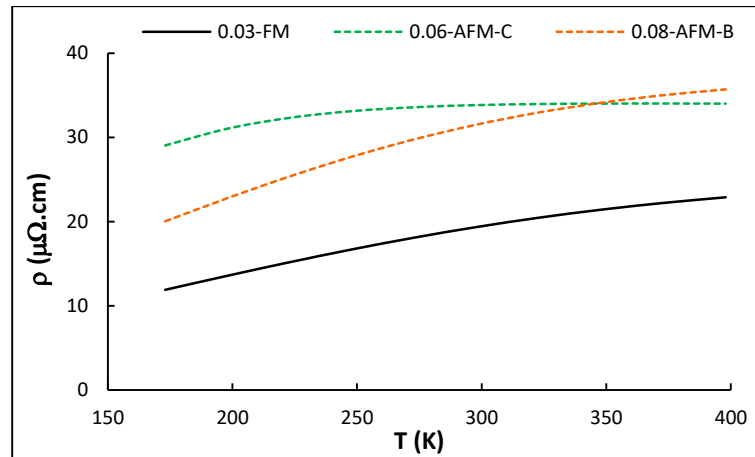


Figura 3.29: Resistividad eléctrica en función de la temperatura para ciertos valores de $(\mu-E_F)$ cercanos a cero (en unidades eV), donde μ es el potencial químico. En líneas continuas, los resultados para la fase FM y en líneas de puntos para la fase AFM-C y D.

Específicamente, a $T \sim 298$ K y $\mu-E_F \sim 0.03$ eV, la resistividad cae de aproximadamente $35 \mu\Omega \text{ cm}$ en la fase AFM-C a aproximadamente $19 \mu\Omega \text{ cm}$ en el estado FM. Estos valores son más bajos en comparación con algunos reportados en la literatura [37]. Sin embargo, debe aclararse que el rango de valores de ρ es de ~ 400 a $10 \mu\Omega \text{ cm}$ dependiendo del rango de $\mu-E_F$ considerado. En particular, de todos los valores de ρ obtenidos, los correspondientes a la configuración AFM-B son los más cercanos a los valores de resistividad de la fase FM.

Las propiedades de transporte electrónico para las fases FM y AFM se evalúan considerando cinco niveles diferentes de dopaje correspondientes a las concentraciones de portadores (en cm^{-3}) de 10^{17} (a), 10^{18} (b), 10^{19} (c), 10^{20} (d) y 10^{21} (e) presentadas en la figura 3.30.

El comportamiento de ambas fases magnéticas es totalmente diferente. Si se analiza el coeficiente de Seebeck, se observa que para la fase FM, no hay variaciones cuando aumenta el nivel de dopaje. En todos los casos, el valor es positivo y alcanza un máximo en $T = 298$ K. Para la fase AFM, los valores de S son todos negativos siendo más altos (en valor absoluto) para la concentración de dopaje más alta (10^{21}). Con respecto a la temperatura, alcanza un mínimo (en valor absoluto) a $T = 248$ K. A pesar de la interrelación entre S y la concentración de portadores, no se observan cambios dramáticos como ocurre generalmente en el caso de los semiconductores. Para la

conductividad eléctrica respecto a la concentración de dopaje, no se observa variación en ninguno de los dos casos estudiados (FM y AFM). En el primer caso (FM), las curvas son cóncavas hacia abajo, lo que indica una disminución de la conductividad cuando aumenta la temperatura. Sin embargo, aunque la conductividad también disminuye con la temperatura para la fase AFM, las curvas son cóncavas hacia arriba. Todavía se verifica que la resistividad ($\rho = 1 / \sigma$) de la fase FM es menor que la del AFM para todo el rango dopado y temperatura.

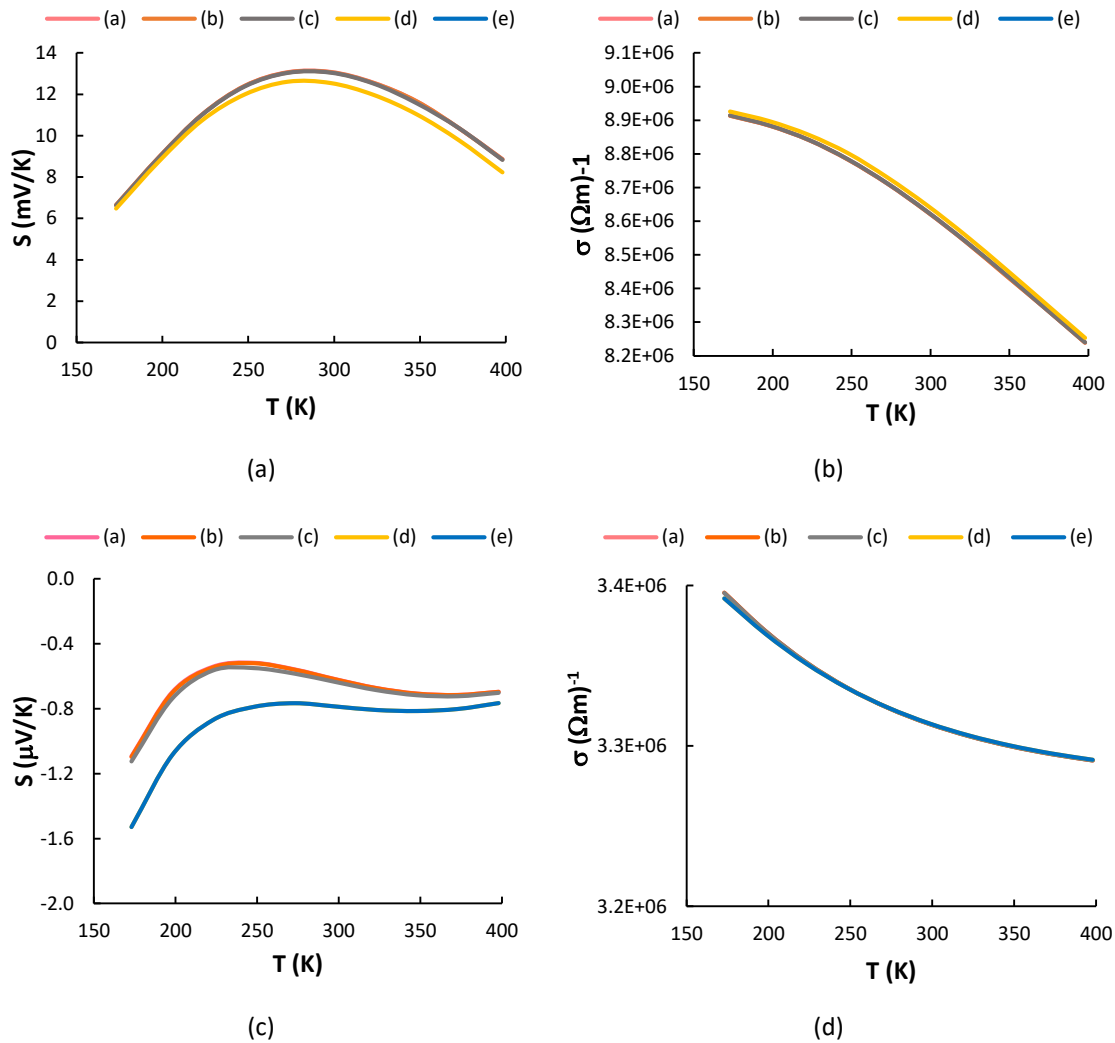


Figura 3.30: Conductividad eléctrica (σ) y Coeficiente Seebeck (S) para diferentes valores de dopantes según la leyenda: (a) 10^{17} , (b) 10^{18} , (c) 10^{19} , (d) 10^{20} , (e) 10^{21} , para las fases FM (a-b) y AFM (c-d).

3.5.5. Dinámica Molecular

Como se mencionó anteriormente, la aleación equiatómica FeRh tiene una transición de fase desde el estado AFM a un estado FM a medida que la temperatura aumenta por encima de $T_c \sim 340$ K. También se ha informado que esta transición produce un aumento en el parámetro de red asociado con la posibilidad de expansión anisotrópica (posibilidad de estructuras tetragonales y ortorrómbicas). Dentro de este universo de posibilidades, se han obtenido estructuras optimizadas para diferentes sistemas magnéticos, en particular para la fase AFM. Sin embargo, estos resultados se calculan a $T = 0$ K. Con el fin de verificar la estabilidad de las configuraciones AFM, se somete la aleación a un aumento de temperatura aprovechando la posibilidad del código VASP para realizar dinámica molecular y así poder evaluar su efecto sobre la estructura. Las simulaciones *ab initio* de dinámica molecular (DM) se llevaron a cabo utilizando el termostato de Langevin. Se analizaron varias pruebas, sin embargo, presentamos aquí los resultados más relevantes.

En primer lugar, se consideró como configuración inicial la estructura cúbica AFM tipo II (configuración C, figura 3.5). La temperatura elegida fue 350 K. A medida que aumentaron los pasos, la energía del sistema creció siendo el valor mínimo el inicial. Durante la ejecución, la magnetización del sistema fue cero. Luego, las cuatro configuraciones AFM optimizadas A-B-C-D fueron sometidas a una rutina de dinámica molecular con una temperatura de 400 K. Los resultados se muestran en la figura 3.31 (a). La energía por átomo se representa en función del número de pasos. Para graficar se seleccionaron los resultados obtenidos para los primeros 200/250 fs porque a partir de ahí la energía vuelve a crecer formando una barrera. En el caso de la configuración A, la energía cayó a un valor de -10.59 eV/at. La configuración B prácticamente mantuvo su energía a un valor de -8.23 eV/at y las configuraciones C y D alcanzaron valores de -8.77 y -9.45 eV/at respectivamente. En estos mínimos se observaron las estructuras con los volúmenes correspondientes y la relación c/a . En todos los casos, las estructuras obtenidas son triclinicas con ángulos que se desvían de los 90° originales similares a los reportados por Zarkevich y col. [22].

En la figura 3.31 (b) se puede ver, que después de 100/150 pasos (0.1 / 0.15 ps) aparece el magnetismo y se produce una transición magnética. La magnetización total de la celda en estas primeras etapas sigue siendo baja, pero difiere de cero. Luego crece dependiendo de la configuración inicial. Del mismo modo, se ha observado experimentalmente que, a temperaturas del orden de 376 K, los dominios FM aparecen en una escala de longitud sub-micrónica en la matriz AFM que muestra la coexistencia de ambas fases magnéticas. A medida que aumenta la temperatura (380 K), la nucleación de nuevos dominios prevalece sobre el crecimiento de los anteriores y no tienen una dirección de magnetización preferida [38].

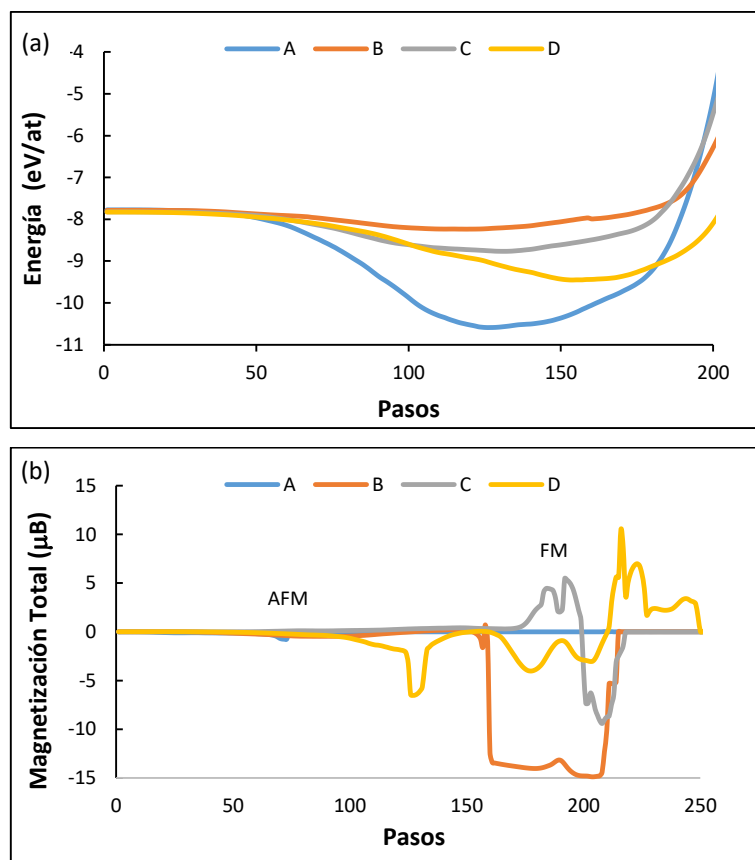


Figura 3.31: Transición magnética desde el estado AFM a FM a medida que aumenta la temperatura al someter la aleación de FeRh a una temperatura más alta ($T = 400$ K) a través de corridas DM a partir de las configuraciones iniciales AFM A-B-C-D. (a) Evolución de la energía, (b) magnetización total de la celda según el número de pasos.

En los cuatro casos analizados, las geometrías después de un cálculo de DM a 400 K varían de acuerdo con lo que se muestra en la tabla 3.11. Estos valores se obtienen en la configuración de energía mínima. Con base en lo anterior, se puede concluir que, si el sistema estuviera sujeto a temperaturas del orden de la transición, sin ningún tipo

de soporte, se relajaría resultando en baja energía (en particular en el caso A) con geometría triclinica.

Tabla 3.11: Parámetros de red de las configuraciones AFM después de un cálculo de DM a 400 K.

Configuración	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Vol (Å ³)
A	3.046	2.954	3.919	86.55	87.74	89.09	35.18
B	2.992	2.805	3.867	88.83	94.49	91.96	32.33
C	3.099	3.218	3.960	84.08	88.21	86.80	39.21
D	3.362	3.306	4.140	87.09	84.45	89.47	45.75

De las diferentes pruebas realizadas con DM, utilizando tanto la condición de geometría fija (Nosé-Hoover) o permitiendo que se relaje (Langevin), en ningún caso, se observó que a partir de una configuración AFM estable (estructuras ortorrómbicas y tetragonales) y luego de someterla a temperaturas cercanas a la transición para obtener una estructura ferromagnética se recuperara la simetría cúbica como la más estable para la fase FM. El aumento de energía debería ser tal que contribuya tanto al orden magnético como a la recuperación de la celda cúbica.

Si se tuviese que decidir cuál de todas las estructuras estudiadas en este trabajo cumple con las mejores condiciones para obtener la transición de fase metamagnética conocida, ésta sería la configuración AFM-B (conocida como tipo I en la literatura). Es la más metaestable de las estudiadas, con volumen más cercano al de la FM y tiene una mayor magnetización después de la ejecución de DM. Observando la figura 3.5, se puede suponer que esta configuración magnética facilita la obtención de la configuración FM. Esta conclusión está respaldada por la figura 3.20, donde se observa que la configuración AFM-B es la que tiene la menor diferencia en entropía con respecto a la fase FM.

3.6. Resultados generales y conclusiones

En este capítulo, se han estudiado las propiedades estructurales, energéticas, termodinámicas y magnéticas de la aleación FeRh utilizando cálculos de primeros principios. Los resultados estructurales y magnéticos obtenidos para la fase FM concuerdan con otros valores experimentales y teóricos calculados (magnetización local de aproximadamente 3 μ_B y 1 μ_B para los átomos de Fe y Rh respectivamente). La transición del estado AFM al estado FM se acompaña de un aumento del 2.4% en el volumen de la celda y de un 9.6% en el momento magnético de espín del Fe. La evidencia

sugiere que la transición de fase se debe tanto a factores de estructura como a efectos magnéticos.

Para la fase FM, un tamaño de celda más grande, induce la estabilización de la fase ferromagnética.

Con respecto a la fase AFM, se probaron posibles configuraciones magnéticas y la estabilidad de las configuraciones de AFM se corroboró con DM. Las configuraciones C y D ortorrómbicas resultan ser más estables energéticamente, resolviendo las inestabilidades observadas en las estructuras de bandas de fonones de la estructura cúbica correspondiente. En ambos casos se observó una reducción en la distancia interplanar con respecto a las otras estructuras similares como la tipo II (reducción del 1.5% en la d_{111}) y del 20.4% si se compara AFM-D con la AFM-B. Este enfoque podría favorecer la mayor superposición de los orbitales de los átomos entre capas.

La transición de AFM al estado FM está acompañada por la aparición del momento magnético del Rh que se rige por la fuerte covalencia entre él y los estados de espín polarizados de los átomos de Fe, que se reflejan en la fuerte hibridación observada en las LDOS. Por otro lado, la cancelación del momento magnético del Rh en el estado AFM se explica por la influencia de las dos subredes de Fe con momentos magnéticos opuestos.

Las propiedades térmicas se han calculado a partir de las frecuencias de fonones. Las principales contribuciones al calor específico son: fonones, electrones de conducción y magnones. Los resultados obtenidos siguen la tendencia de que el coeficiente de Sommerfeld $\gamma_{AFM} < \gamma_{FM}$ y se corrobora con el número de estados al nivel de Fermi. Esta variación puede explicar la contribución de los electrones al cambio en la entropía de la muestra cuando se produce la transición de fase de acuerdo con lo que se presentó en las secciones anteriores. Una forma de calcular la contribución magnética al calor específico es obteniendo el calor específico para el caso no magnético y comparándolos. A partir de la diferencia entre el calor específico de las fases FM y NM, se puede mencionar que por debajo de 50K, el calor específico para el caso NM es mayor y comienza a disminuir, observando el aumento del calor específico de la fase FM que

alcanza aproximadamente 8 J/molK. Entre 50 y 100 K se observa un comportamiento que obedece a la ley de las ondas de espín de $T^{3/2}$. La transición de primer orden AFM-FM implica un cambio de entropía (ΔS) alrededor de 12 J/kgK, de modo que se puede considerar a las configuraciones AFM C y D como las más estables, de acuerdo con los resultados publicados por otros autores.

También se calcularon las propiedades termoeléctricas (TEP) de la aleación de FeRh para las fases FM y AFM. La magnitud del coeficiente Seebeck aumenta con la temperatura a cierto potencial químico. Si bien la magnitud de la conductividad eléctrica no presenta cambios significativos con la temperatura en los valores seleccionados, la conductividad térmica sí aumenta con la temperatura.

Otra consecuencia de la transición metamagnética es la caída de la resistividad ρ en la fase FM en comparación con el estado AFM. Basado en los resultados obtenidos usando simulaciones de dinámica molecular en las configuraciones AFM estables y los resultados de cambios de entropía, la configuración B podría identificarse como la más favorable para lograr la transición de fase metamagnética.

3.7. Referencias

- [1] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, Phys. Rev. B. 47 (1993) 558. <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [2] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals, Phys. Rev. B. 48 (1993) 13115–13118. doi:10.1103/PhysRevB.48.13115.
- [3] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, Phys. Rev. B. 49 (1994) 14251–14269. doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [4] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B. 50 (1994) 17953–17979. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.

- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [6] D.D. Koelling, B.N. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) 3107–3114. doi:10.1088/0022-3719/10/16/019.
- [7] G. Kresse, M. Marsmann, J. Furthmüller, *VASP. The GUIDE*, 2018. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>.
- [8] M. Methfessel, A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 3616–3621. doi:10.1103/PhysRevB.40.3616.
- [9] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 134106. doi:10.1103/PhysRevB.78.134106.
- [10] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67–71. doi:10.1016/j.cpc.2006.03.007.
- [11] G.K.H.H. Madsen, J. Carrete, M.J. Verstraete, BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients, *Comput. Phys. Commun.* 231 (2018) 140–145. doi:10.1016/j.cpc.2018.05.010.
- [12] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed., Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 2001.
- [13] M.P. Allen, M.P. Allen, D.J. Tildesley, T. ALLEN, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, 1989. <https://books.google.com.ar/books?id=O32VXB9e5P4C>.
- [14] W.G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A.* 31 (1985) 1695–1697. doi:10.1007/BF00419952.

- [15] D.J. Evans, Computer “experiment” for nonlinear thermodynamics of Couette flow, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 3297–3302. doi:10.1063/1.445195.
- [16] A. Szajek, J.A. Morkowski, Phase diagram of the metamagnetic FeRh, *J. Magn. Magn. Mater.* 115 (1992) 171–173. doi:10.1016/0304-8853(92)90049-T.
- [17] J. Kim, R. Ramesh, N. Kioussis, Revealing the hidden structural phases of FeRh, *Phys. Rev. B.* 94 (2016) 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.94.180407.
- [18] M. Wolloch, M.E. Gruner, W. Keune, P. Mohn, J. Redinger, F. Hofer, D. Suess, R. Podloucky, J. Landers, S. Salamon, F. Scheibel, D. Spoddig, R. Witte, B. Roldan Cuenya, O. Gutfleisch, M.Y. Hu, J. Zhao, T. Toellner, E.E. Alp, M. Siewert, P. Entel, R. Pentcheva, H. Wende, Impact of lattice dynamics on the phase stability of metamagnetic FeRh: Bulk and thin films, *Phys. Rev. B.* 94 (2016) 1–17. doi:10.1103/PhysRevB.94.174435.
- [19] L.J. Swartzendruber, The Fe-Rh (Iron-Rhodium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 5 (1986) 456–462.
- [20] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 409–457. doi:10.1007/978-3-7091-6294-1_13.
- [21] M.E. Gruner, E. Hoffmann, P. Entel, Instability of the rhodium magnetic moment as the origin of the metamagnetic phase transition in alfa-FeRh, *Phys. Rev. B.* 67 (2003) 64415. doi:10.1103/PhysRevB.67.064415.
- [22] N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, FeRh ground state and martensitic transformation, *Phys. Rev. B.* 97 (2018) 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.97.014202.
- [23] S.O. Mariager, L. Le Guyader, M. Buzzi, G. Ingold, C. Quitmann, Imaging the antiferromagnetic to ferromagnetic first order phase transition of FeRh, (2013) 1–8. <http://arxiv.org/abs/1301.4164>.
- [24] R.Y. Gu, V.P. Antropov, Dominance of the spin-wave contribution to the magnetic phase transition in FeRh, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 72 (2005) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.72.012403.

- [25] L.M. Sandratskii, P. Mavropoulos, Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh: A first-principles study, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011) 1–13. doi:10.1103/PhysRevB.83.174408.
- [26] I. Turek, V. Drchal, P. Weinberger, P.H. Dederichs, Theory of electron transport in FeRh-based natural, 52 (2002) 20–23.
- [27] C. Koenig, Self-consistent band structure of paramagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic ordered FeRh, *J. Phys. F Met. Phys.* 12 (1982) 1123–1137. doi:10.1088/0305-4608/12/6/013.
- [28] D. Ricodeau, J. A. and Melville, Model of the antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh alloys, *J. Phys. F Met. Phys.* 2 (1972) 337.
- [29] C. Bordel, J. Juraszek, D.W. Cooke, C. Baldasseroni, S. Mankovsky, J. Minár, H. Ebert, S. Moyerman, E.E. Fullerton, F. Hellman, Fe spin reorientation across the metamagnetic transition in strained FeRh thin films, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.117201.
- [30] D.W. Cooke, F. Hellman, C. Baldasseroni, C. Bordel, S. Moyerman, E.E. Fullerton, Thermodynamic measurements of Fe-Rh alloys, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 7–11. doi:10.1103/PhysRevLett.109.255901.
- [31] K. Kreiner, H. Michor, G. Hilscher, N. V. Baranov, S. V. Zemlyanski, Evolution of the electronic specific heat and magnetic order in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Rh}$, *J. Magn. Magn. Mater.* 177–181 (1998) 581–582. doi:10.1016/S0304-8853(97)00282-5.
- [32] A.-T. Petit, P.-L. Dulong, Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395–413.
- [33] M.J. Richardson, D. Melville, J.A. Ricodeau, Specific heat measurements on an Fe Rh alloy, *Phys. Lett. A.* 46 (1973) 153–154. doi:10.1016/0375-9601(73)90071-6.
- [34] J.M. Lommel, Thermodynamics of the first-order transition in FeRh, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 3880–3881. doi:10.1063/1.1658300.

- [35] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Física Estadística - Volumen 9, Editorial Reverte, 1986.
<https://books.google.com.ar/books?id=3Z-Nz0xwWdUC>.
- [36] N. Pérez, A. Chirkova, K.P. Skokov, T.G. Woodcock, O. Gutfleisch, N. V. Baranov, K. Nielsch, G. Schierning, Thermoelectric determination of electronic entropy change in Ni-doped FeRh, (2018). <http://arxiv.org/abs/1808.04183>.
- [37] J. Kudrnovský, V. Drchal, I. Turek, Physical properties of FeRh alloys: The antiferromagnetic to ferromagnetic transition, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 91 (2015) 1–11. doi:10.1103/PhysRevB.91.014435.
- [38] D. Singh, I. Mazin, Calculated thermoelectric properties of La-filled skutterudites, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 56 (1997) R1650–R1653. doi:10.1103/PhysRevB.56.R1650.

4. Films ultra-delgados FeRh

4.1. Motivación

Debido a la necesidad tecnológica de diseñar dispositivos electrónicos cada vez más pequeños, surge la necesidad de la caracterización de films ultra-delgados, como en este caso, de FeRh equiatómico, modelados en diferentes direcciones cristalográficas y con diferentes números de capas.

A pesar de que existe amplia literatura sobre esta aleación, su fabricación y caracterización de algunas superficies soportadas, hay muy pocos trabajos basados en cálculos de primeros principios que estudien éstas superficies FeRh. En este capítulo, se estudian films ultradelgados FeRh crecidos en tres direcciones cristalográficas [001], [110] y [111].

4.2. Objetivos

Los objetivos de este capítulo corresponden al estudio y caracterización de películas ultradelgadas de FeRh con composición equiatómica, en sus fases ferromagnética y antiferromagnética para estudiar la influencia de la terminación de las superficies en Fe o Rh, el efecto del crecimiento respecto a planos cristalográficos específicos, los efectos en la magnetización y las propiedades electrónicas de las superficies.

4.3. Modelado de los films

Para el estudio de los films FeRh se emplearon las mismas condiciones de cálculo que en los capítulos previos. Sólo vale recalcar que para la modelización de las superficies se emplearon superceldas ($2 \times 2 \times 1$). Las correspondientes superficies (100), (110) y (111) fueron generadas a partir de los parámetros de celda obtenidos para ambas fases magnéticas en su estructura *bulk* (figura 4.1) y fueron simuladas por *slabs* de átomos periódicamente repetidos y separados en la dirección *z* por un vacío de 15 Å (figura 4.2). El ancho del vacío fue optimizado para evitar la interacción entre los *slabs*. Las distancias entre la superficie y los planos subsuperficiales se dejaron relajar mientras

que la capa inferior se mantuvo fija con las respectivas posiciones de los átomos en el *bulk*. La integración en la zona de Brillouin se realizó sobre una celda Monkhorst-Pack bien convergida de $5 \times 5 \times 1$ puntos k para ambas fases FM y AFM y todas las superficies estudiadas. Para generar los films de diferentes espesores, se consideraron 5, 7 y 9 capas atómicas para los films crecidos en las direcciones [001] y [110]. En el caso de la dirección [111] y debido a su particular apilamiento las capas consideradas son 7C y 13C.

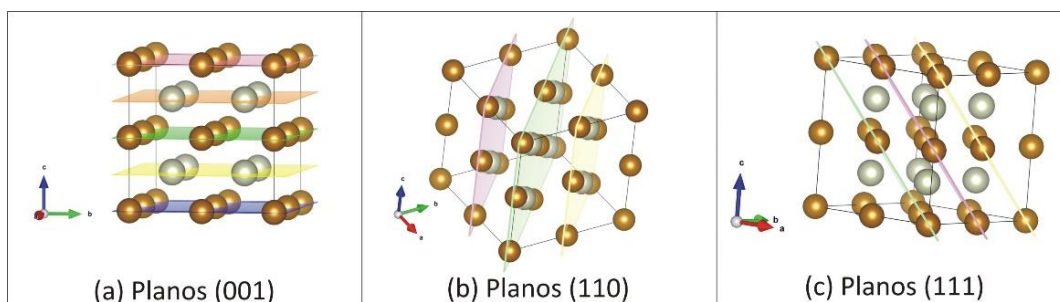


Figura 4.1: Obtención de las diferentes superficies a partir de la celda *bulk* ($2 \times 2 \times 2$).

Planos (001) (a), (110) (b) y (111) (c).

A diferencia de la identificación en el capítulo 3, donde se dibujan los espines con vectores, en la figura 4.2 se colorean con dorado los átomos de Fe que tienen espines *up*, y en azul los Fe de la fase antiferromagnética que tienen espines *down*, mientras que los átomos de Rh están en gris. En todos los casos, las celdas AFM fueron obtenidas a partir de la configuración C mencionada en el capítulo 3. En la figura se incluyen los valores de energía por átomo para cada sistema optimizado.

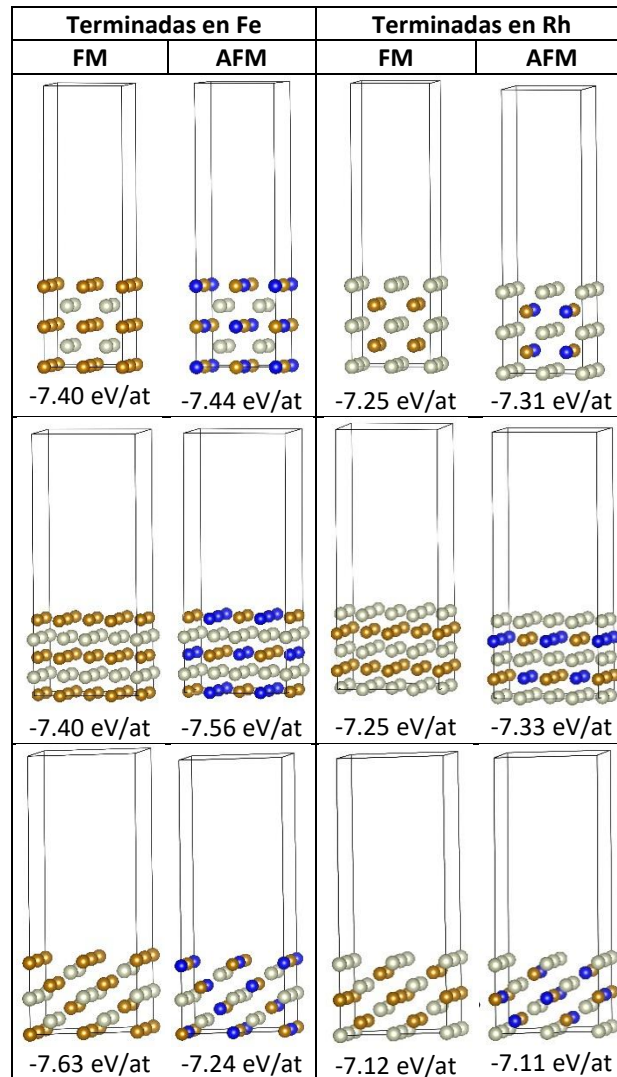


Figura 4.2: Como ejemplo se muestran las celdas de menor espesor que representan las diferentes superficies terminadas en Fe y Rh para ambas configuraciones FM y AFM. En la primera fila se presenta la superficie (001), en la segunda fila la (110) y en la tercera fila la (111). Referencia color: Rh: gris, Fe-up: dorado, Fe-down: azul.

4.4. Propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de los films

4.4.1. FeRh(001)

Comenzamos con el análisis estructural de la superficie (001). Es importante remarcar que, para los diferentes espesores considerados, los valores de a y b iniciales son los mismos excepto el valor de c que aumenta con el espesor al considerar mayor cantidad de capas atómicas. A partir de estos valores se procedió a la relajación de todos los sistemas. En la figura 4.3 se grafican los valores optimizados del parámetro a (Å) y la relación c/a . Como referencia, se colorean las barras en naranja, para las

estructuras FM terminadas en Fe y en gris las terminadas en Rh. En comparación con el valor *bulk* obtenido ($a = 3.004 \text{ \AA}$) los valores del parámetro a son levemente inferiores excepto en el film más delgado, terminado en Fe, donde la contracción es mayor.

Los films terminados en Rh mantienen la estructura cúbica, mientras que los terminados en Fe modifican su estructura cristalina a una tetragonal centrada en el cuerpo como se muestra en la gráfica de c/a en la figura 4.3(b).

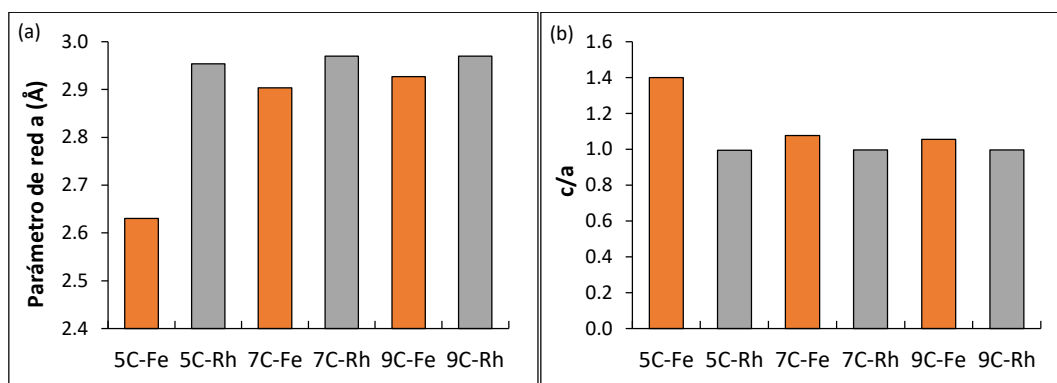


Figura 4.3: Parámetro de red optimizado de la superficie (001) y relaciones c/a de las diferentes estructuras FM para ambas terminaciones (-Fe y -Rh).

Respecto a la fase AFM, los parámetros de red presentan también valores similares al del *bulk* obtenido para la configuración C ($a = 2.762 \text{ \AA}$ – ver tabla 3.4), pero los films terminados en Rh presentan una mayor contracción comparados con los terminados en Fe. En la figura 4.4 se colorean en naranja difuso las superficies terminadas en Fe y en gris difuso las terminadas en Rh. Esta nomenclatura de colores se mantiene en este capítulo para diferenciar las fases FM y AFM en las comparaciones.

Se puede observar en la figura 4.4 que todos los films, relajan en una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, independiente de la terminación. Sin embargo, los que presentan mayor relación c/a son los terminados en Rh, porque el parámetro c crece más en comparación con el de la superficie terminada en Fe, por lo que se exhibe una influencia importante del magnetismo en la estructura de estos films. Esta tendencia fue también observada en el *bulk* donde se obtuvo una relación c/a cercana a 1.26.

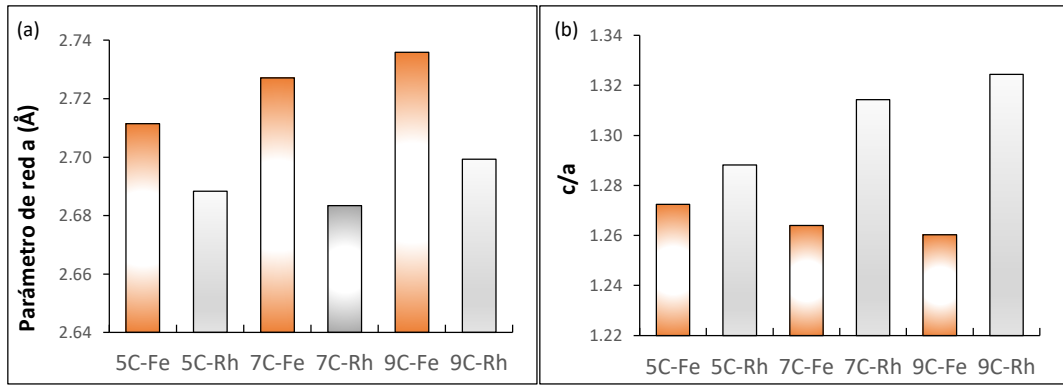
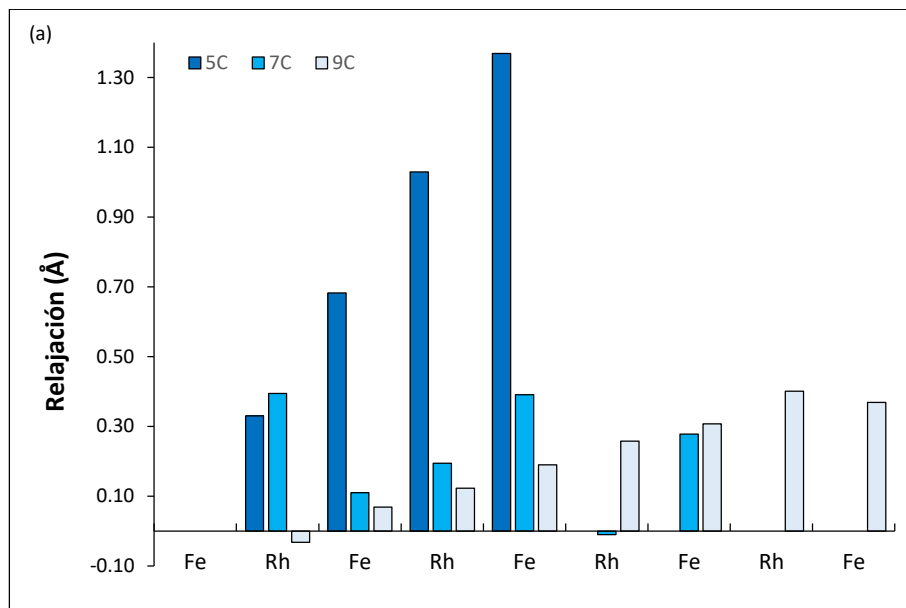


Figura 4.4: Parámetro de red optimizado de la superficie FeRh(001) y relaciones c/a de las diferentes estructuras AFM para ambas terminaciones (-Fe y -Rh).

Con respecto al movimiento de los átomos del film, no se observaron cambios significativos en las coordenadas x e y, sólo relajaciones en la dirección perpendicular a la superficie. En el caso de los films FM terminados en Fe, figura 4.5(a), se observa que el film más delgado, de 5C relaja más que los de 7C y 9C, con valores que alcanzan 1.3 Å en la superficie. En los otros casos la relajación entre capas ronda ~ 0.3 Å. Para los films terminados en Rh, figura 4.5(b), el comportamiento es totalmente diferente ya que prácticamente todas las capas se comprimen, pero en valores que no alcanzan los 0.2 Å. Es por esto, que las relaciones c/a para estos films se mantiene constante en todos los casos estudiados.



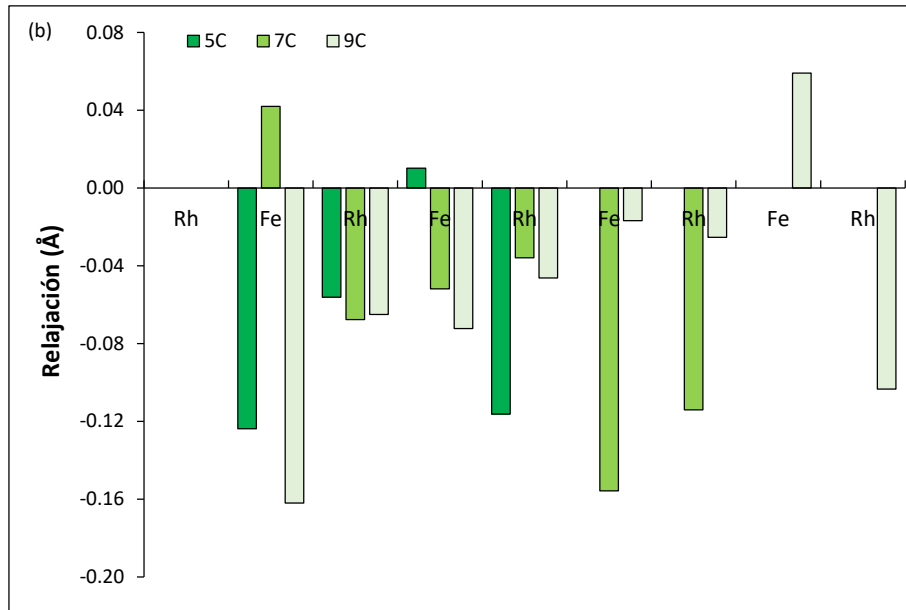
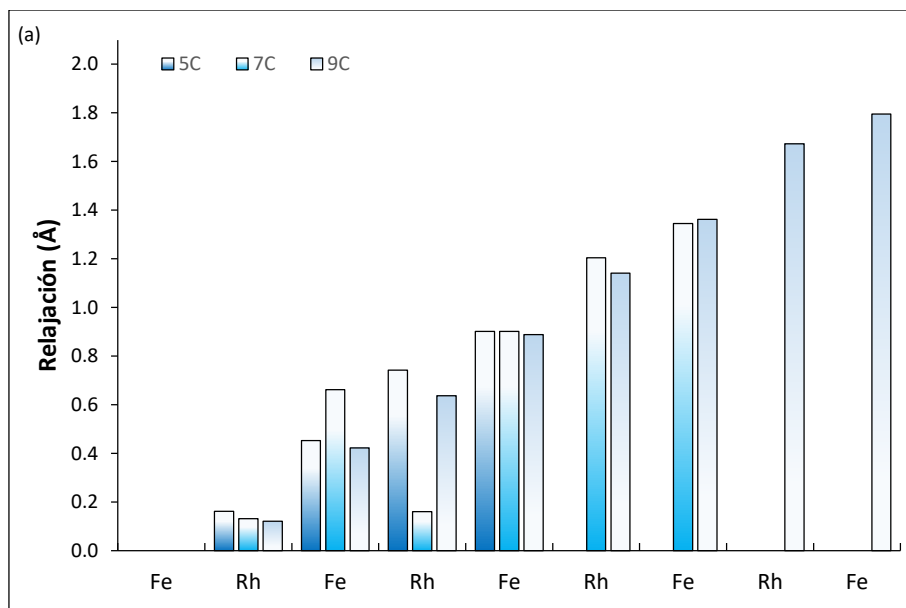


Figura 4.5: Relajación de las superficies FeRh(001)FM. Movimiento porcentual de las capas en el eje z.

(a) Terminado en Fe, (b) terminado en Rh.

Para los films AFM terminados en Fe y Rh, figura 4.6(a) y (b) respectivamente, se observa que en todos los casos hay relajación con valores marcadamente mayores a los de la fase FM. Esto se puede inferir de la figura 4.4 donde todas las relaciones c/a son mayores a uno, con un cambio en la estructura cristalina del FeRh de *bcc* a *bct*. Si lo relacionamos con lo presentado en el capítulo III, esta tendencia a la distorsión tetragonal de la red en la fase AFM de los films, replica lo observado para el *bulk*.



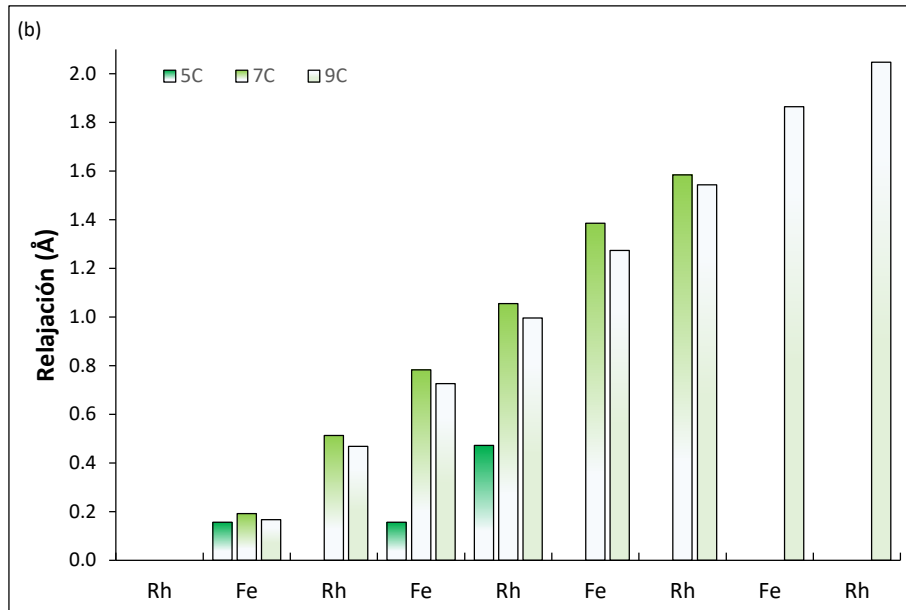


Figura 4.6: Relajación de las superficies FeRh(001)AFM. Movimiento de las capas en el eje z.

(a) Terminado en Fe, (b) terminado en Rh.

Con respecto a la estabilidad relativa de los films para ambas terminaciones y diferente espesor, se observa en la figura 4.7, que la energía por átomo es más favorable para los films terminados en Fe en todos los casos, comparada con la energía de los films terminados en Rh. El film más delgado terminado en Rh, es el caso más desfavorable. Opuesto a esto se encuentra el de 9 capas terminadas en Fe como el film FM con mayor estabilidad energética dentro de los casos estudiados. Esta tendencia se repite para los films AFM. Aquellos terminados en Fe son energéticamente más favorables que los terminados en Rh en todos los casos como se indica en la figura 4.7(b).

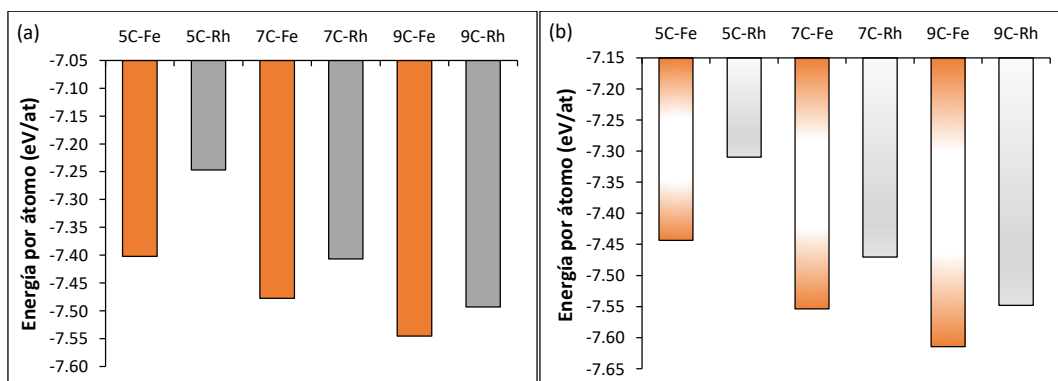


Figura 4.7: Energía por átomo de los films FeRh(001)(a) FM (b) AFM.

Para facilitar el análisis del comportamiento magnético se grafican los valores promedio de los momentos magnéticos de los átomos por capa. Para los films

terminados en Fe, figura 4.8(a), en particular, para el de 5 capas, los átomos de Rh disminuyen su momento magnético con respecto al observado en el *bulk* de $1 \mu_B$ a valores cercanos a cero, mientras que en el Fe se mantiene el valor *bulk*, de alrededor de $3 \mu_B$. Esta disminución en el valor del momento magnético del Rh podría deberse a lo delgado de film con sólo dos capas atómicas de Rh lo que disminuye el efecto cooperativo característico del acoplamiento ferromagnético; recordemos que el Rh es no magnético y tal vez necesite de un número mínimo de capas para recuperar el comportamiento observado en el *bulk*.

Para los films de 7C y 9C, los átomos de Rh recuperan el valor de $1 \mu_B$ para el momento magnético. Como se puede observar en la figura 4.8(b), para la superficie terminada en Rh, los momentos magnéticos tanto del Fe como del Rh se mantienen en valores similares a los del *bulk*.

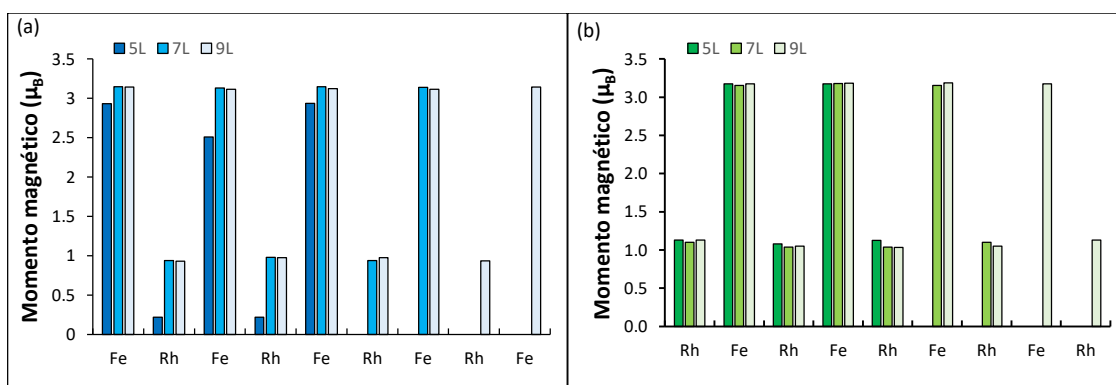


Figura 4.8: Momentos magnéticos. (a) Films terminados en Fe FM, (b) Films terminados en Rh FM.

En el caso de la fase AFM no se presentó ninguna figura porque, tanto los films terminados en Fe como en Rh, se mantienen en una estructura magnética tipo AFM-C con valores de momentos magnéticos de $\pm 3 \mu_B$ los Fe y cero los Rh, idénticos a los reportados para el *bulk*.

En la figura 4.9 se presentan las densidades de estados electrónicos (DOS) para todos los films modelados donde el cero de la escala corresponde al nivel de Fermi (E_F). Las propiedades electrónicas al nivel de Fermi juegan un rol esencial en la comprensión de las propiedades magnéticas de los materiales. Una manera de cuantificarlo es evaluar la polarización de espín empleando la ecuación 4.1:

$$P = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad (4.1)$$

donde ρ_{\uparrow} y ρ_{\downarrow} corresponden a los valores de la densidad de estados al nivel de Fermi de las bandas con espín *up* y *down*, respectivamente.

En el caso FM, para todos los films terminados en Fe y Rh, se observa un desbalance en la población de estados al nivel de Fermi, característico de dichos materiales. La forma cualitativa de todas las DOS es similar, con una fuerte presencia de estados desocupados a aproximadamente 1 eV por encima de E_F .

Para los seis casos analizados, la polarización de espín es negativa. Los valores son: -0.19 (5C-TermFe), -0.44 (5C-TermRh), -0.72 (7C-TermFe), -0.72 (7C-TermRh), -0.91 (9C-TermFe) y -0.71 (9C-TermRh). Los valores más altos de polarización se dan para los films energéticamente más favorables.

En la misma figura 4.9 se grafican las DOS para los films con configuración AFM. Una característica que se espera observar en estos materiales, es una simetría entre los estados *up* y *down* con valores de polarización nulos. Sin embargo, en las películas ultradelgadas de 7C y 9C, sin importar la terminación, se observan asimetrías entre los estados mayoritarios y minoritarios, comportamiento que no se aprecia en los films más delgados.

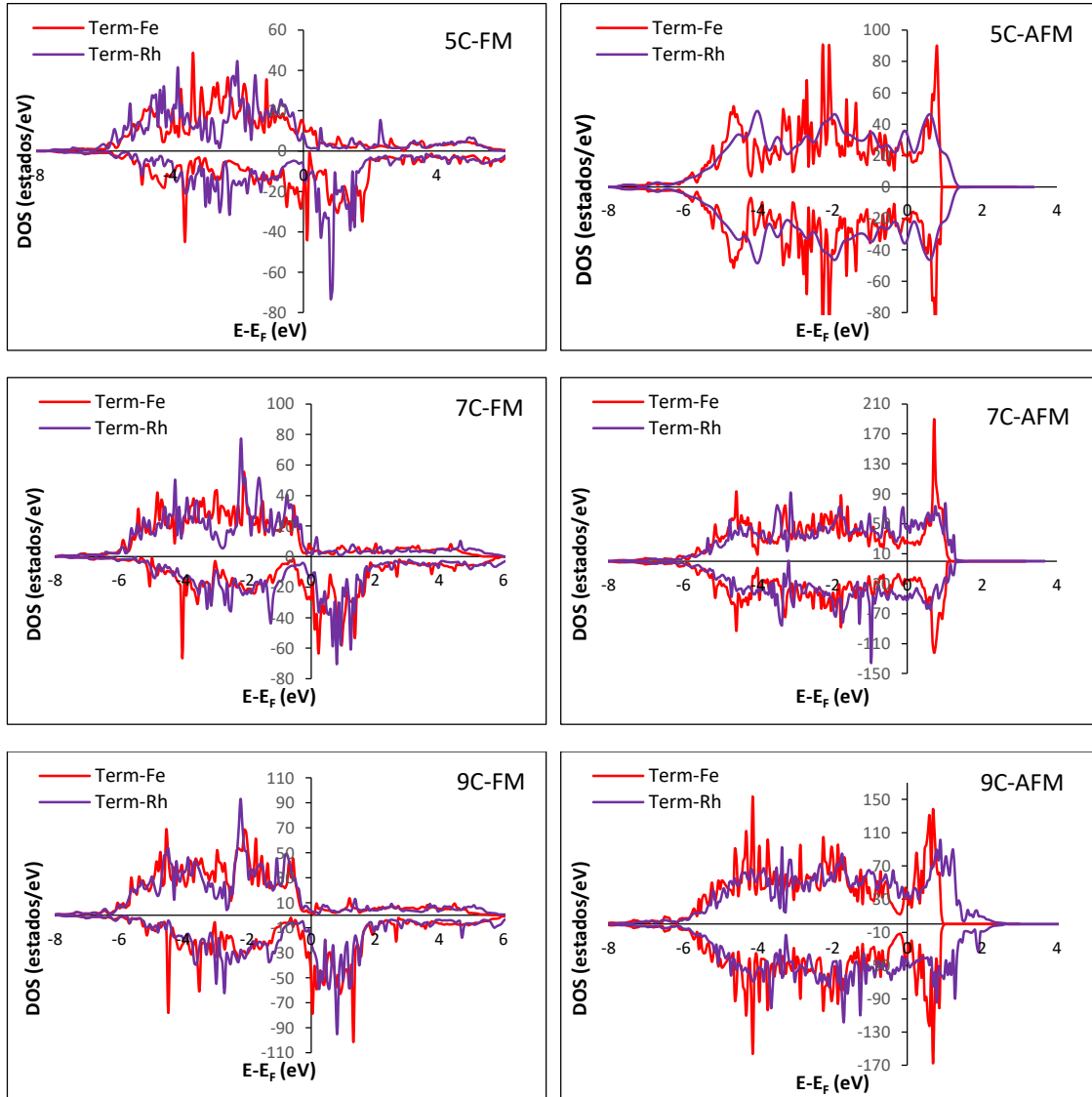


Figura 4.9: Densidad de estados electrónicos, DOS, para los films (001) estudiados en su fase FM y AFM.

4.4.2. FeRh(110)

Respecto al análisis estructural, al igual que para los films (001), para los films crecidos en la dirección [110], los parámetros a y b iniciales son iguales en todos los casos. Se varía el parámetro c al aumentar el número de capas, pero manteniendo el mismo vacío.

En la figura 4.10 se grafican tanto los valores optimizados del parámetro a (Å) como de la relación c/a . Si se compara con el valor *bulk* obtenido ($a = 3.004$ Å) se puede observar que los valores del parámetro a son levemente inferiores. Se observa un

comportamiento similar al del film FeRh(001) terminado en Fe, donde la contracción del parámetro de red a es mayor y es éste el caso donde la relación c/a tiene un valor mayor. En todos los otros sistemas FM terminados en Fe esta relación es mayor a 1, lo que indica una distorsión de la red de bcc a bct . Comportamiento que en el *bulk* se espera para la fase AFM. En contraste, todos los films FM terminados en Rh mantienen la estructura cúbica.

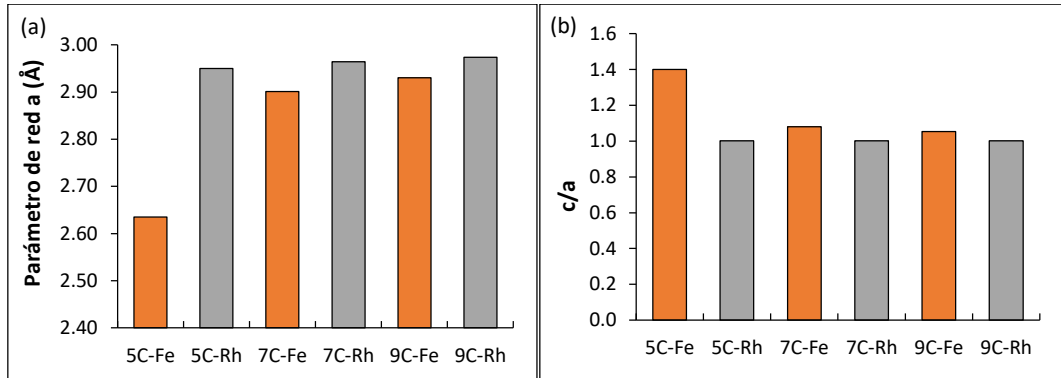


Figura 4.10: Parámetro de red optimizado de la superficie FeRh(110) y relaciones c/a de las diferentes estructuras FM para ambas terminaciones (-Fe y -Rh).

Al analizar los films AFM, como se indica en la figura 4.11, se encuentra que los parámetros de red alcanzan valores similares a los del *bulk* ($a = 2.762 \text{ \AA}$), es decir, hay contracción en todos los casos. Sin embargo, en los films AFM terminados en Rh este comportamiento es aún más marcado. En todos los casos hay distorsión tetragonal de la red siendo el más significativo el film terminado en Fe más delgado, con relación c/a más grande.

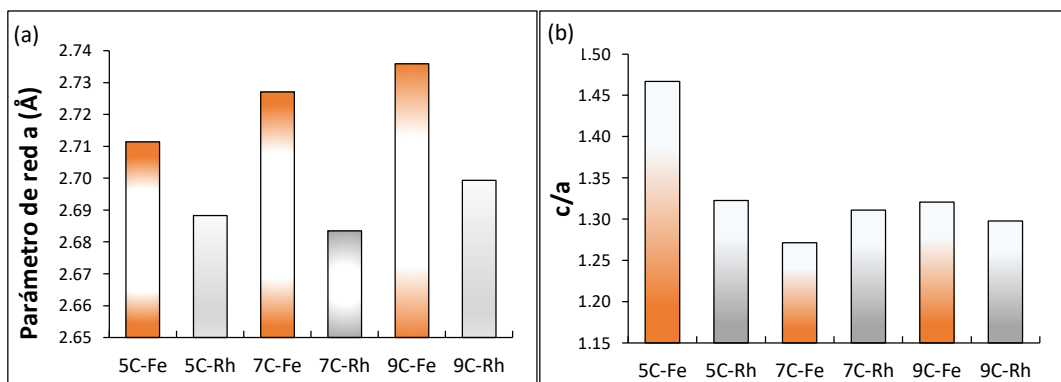


Figura 4.11.: Parámetro de red optimizado de la superficie FeRh(110) y relaciones c/a de las diferentes estructuras AFM para ambas terminaciones (-Fe y -Rh).

Con respecto al movimiento de los átomos, al analizar los movimientos perpendiculares al plano del film, se observa que el film FM terminado en Fe más delgado experimenta mayores valores porcentuales de relajación, alcanzando valores de 1.4 Å. Para los films de 7C y 9C, esta relajación no supera los 0.4 Å. Para los films FM terminados en Rh, el comportamiento no es el mismo. Prácticamente hay contracción en todas las capas del film, pero a valores pequeños, sin superar el valor de 0.15 Å.

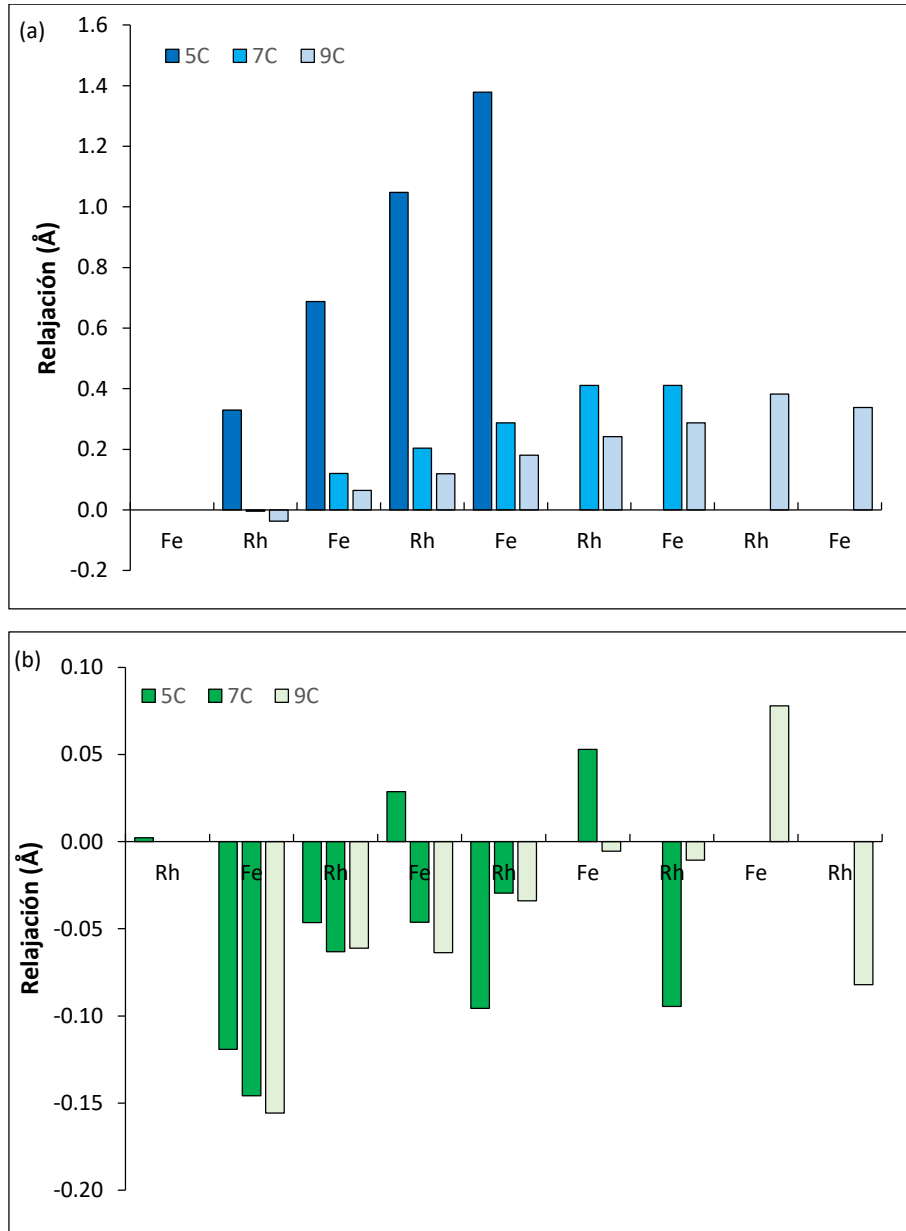


Figura 4.12: Relajación de las superficies FeRh(110) FM. Movimiento de las capas en el eje z.
(a) Terminado en Fe, (b) terminado en Rh.

Para los films AFM terminados en Fe, la superficie de 9C experimenta una mayor relajación, alcanzando valores cercanos a los 3 Å. Los films más delgados, relajan, pero en menor medida, apenas alcanzando 1 Å, como se observa en la figura 4.13(a). Los films AFM terminados en Rh relajan más a medida que el espesor del film crece, pero sin superar relajaciones de 1.5 Å, como se observa en la figura 4.13(b).

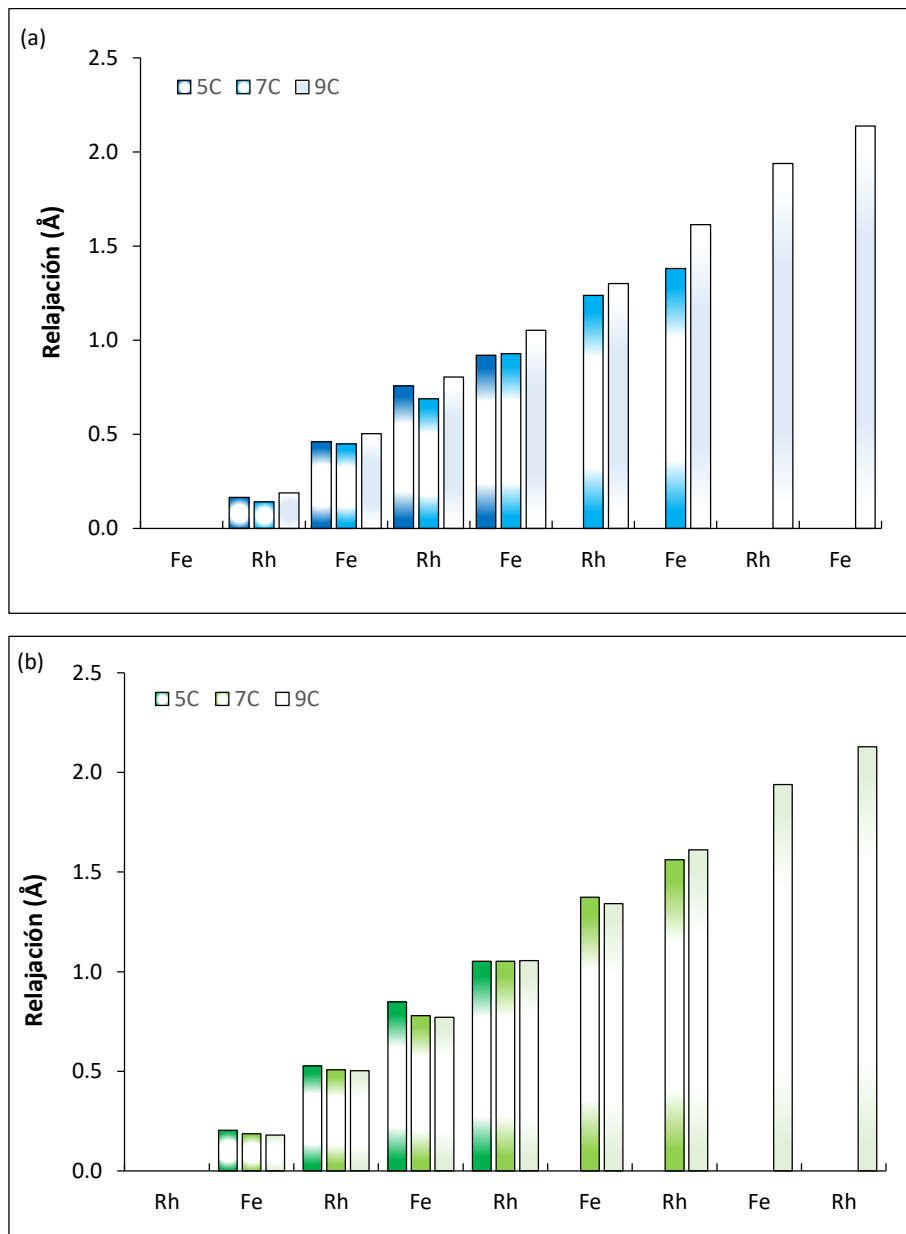


Figura 4.13: Relajación de las superficies FeRh(110) AFM. Movimiento de las capas en el eje z. (a) Terminado en Fe, (b) terminado en Rh.

En la figura 4.14 se grafica la energía por átomo para todos los films crecidos en la dirección [110] estudiados. Tanto para la fase FM como AFM, se observa que los

terminados en Fe presentan mayor estabilidad energética, comparados con los terminados en Rh. Sin embargo, en el caso FM, el más estable es el de 9C, pero en el caso AFM, las energías son similares, del orden de -7.5 eV/átomo.

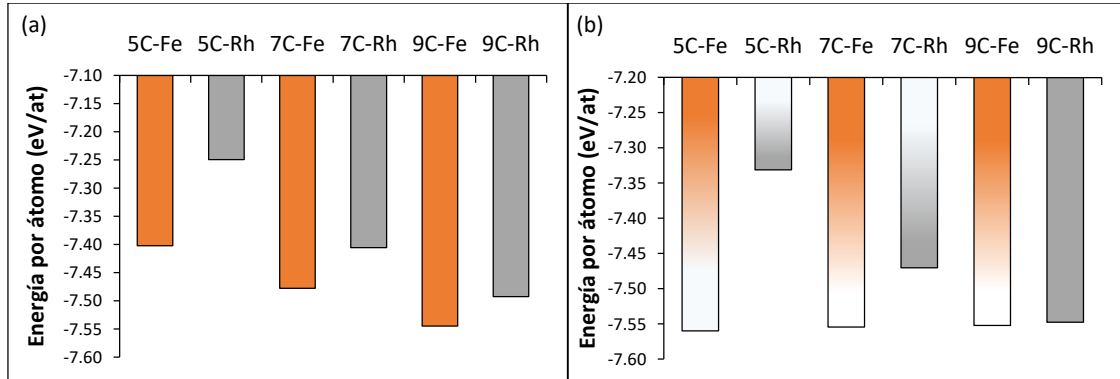


Figura 4.14: Energía por átomo (a) FM (b) AFM.

Para los films FM de 7 y 9C terminadas en Fe, el comportamiento magnético presenta valores de magnetización similares a los del *bulk*, como se puede observar en la figura 4.15(a). El caso particular se da para el film más delgado, donde los átomos de Rh tienen valores de momento magnético cercanos a $0.3 \mu_B$ y no cercanos a $1 \mu_B$ como sí alcanzan los más gruesos. Es evidente que el espesor tan pequeño del film influye en la magnetización de los átomos de Rh, como se observó previamente para el film FeRh(001) más delgado. Los films terminados en Rh, sin embargo, presentan comportamiento FM con valores cercanos a los valores del *bulk*.

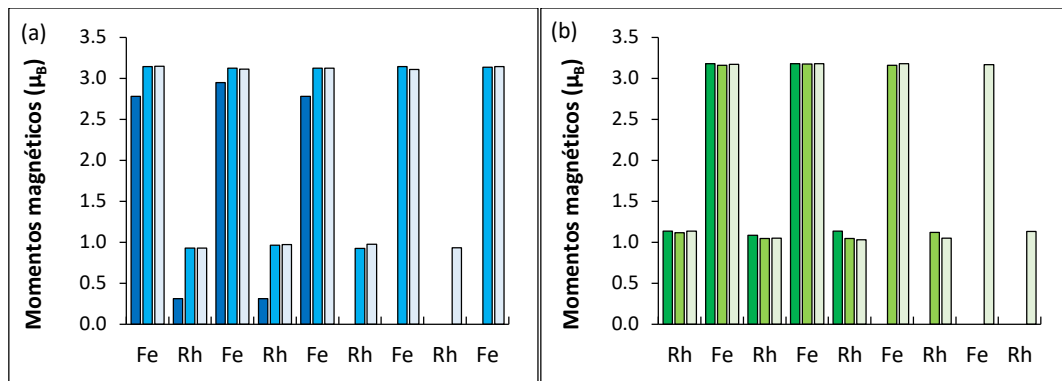


Figura 4.15: Momentos magnéticos. (a) Films terminados en Fe FM, (b) Films terminados en Rh FM.

Los films AFM terminados en Fe tienen momentos magnéticos promedio $\sim \pm 2.9 \mu_B$ y en todos los casos no hay momento magnético neto en los átomos de Rh, independientemente del espesor del film. Los films terminados en Rh presentan

momentos magnéticos un poco más pequeños, alcanzando valores promedio de $\sim \pm 2.7 \mu_B$, sin momento magnético apreciable para los átomos de Rh.

La densidad de estados electrónicos FM y AFM para todos los films se presenta en la figura 4.16. Al igual que lo observado en los films (001), para los seis casos analizados, la polarización de espín es negativa. Los valores son: -0.17 (5C-TermFe), -0.58 (5C-TermRh), -0.74 (7C-TermFe), -0.50 (7C-TermRh), -0.87 (9C-TermFe) y -0.50 (9C-TermRh). Los valores más altos de polarización se dan para los films energéticamente más favorables.

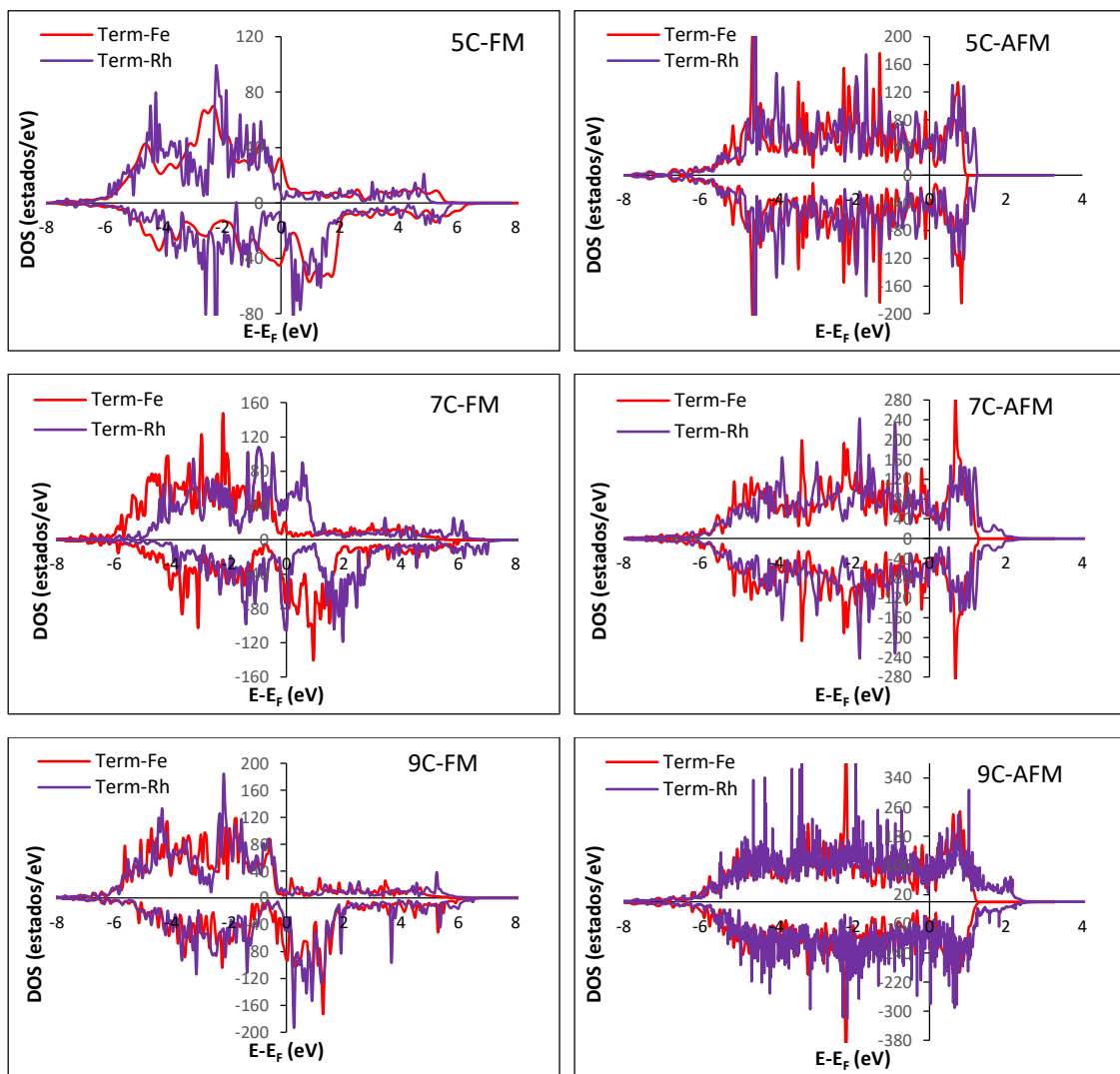


Figura 4.16: Densidad de estados electrónicos, para los films FeRh(110) estudiados en su fase FM y AFM.

4.4.3. FeRh(111)

Para los films crecidos en la dirección [111], se sigue la misma lógica empleada en el modelado de todos los films aislados. El punto de partida es de igual geometría (parámetros a y b iniciales iguales). Se varía el espesor del film y las terminaciones de las superficies. En la figura 4.17 se grafican tanto los valores optimizados del parámetro a (Å) como de la relación c/a. Las estructuras mantienen un parámetro de red similar al *bulk*, con relaciones c/a cercanas a la unidad. No se observa en la celda unidad una marcada distorsión tetragonal de la red, en comparación con los films crecidos en otras direcciones. Sin embargo, es importante mencionar que la supercelda empleada para modelar esta estructura no es tetragonal como en los dos primeros casos, sino que es monoclinica, es decir, está formada por una base no ortogonal, con un ángulo γ de 120° y con lados perpendiculares a la base. Luego de dejar relajar la estructura en todas las direcciones, se observa que la estabilización de los films de 13C terminadas en Fe FM y de 7C y 13C terminadas en Rh AFM se da para una estructura triclinica, con ángulos α , β y γ con valores de 87° - 93° - 118° , 91° - 89° - 121° y 100° - 80° - 128° respectivamente, comparados con los otros films que presentan ángulos de 90° - 90° - 120° y es ésta distorsión la que permite que la celda unidad tenga relaciones c/a cercanas a la unidad en este apilamiento de planos cristalinos para formar la superficie, como se indica en la figura 4.18.

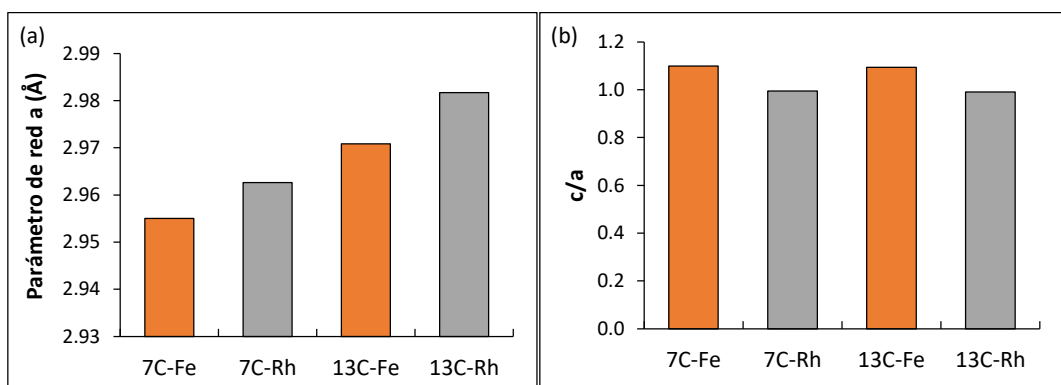


Figura 4.17: Parámetro de red optimizado de la superficie FeRh(111) y relaciones c/a de las diferentes estructuras FM para ambas terminaciones (-Fe y -Rh).

Los parámetros de red en la fase AFM mantiene valores aproximados a 2.9 Å, salvo en el caso de 13C terminadas en Rh, que resulta en la celda unidad más grande,

pero manteniendo la estructura cúbica, comportamiento que no se espera en el *bulk* y que no se ha observado en otros films aislados que aquí se estudian. Aquellos terminados en Fe presentan una estructura tetragonal con relación $c/a \sim 1.1$.

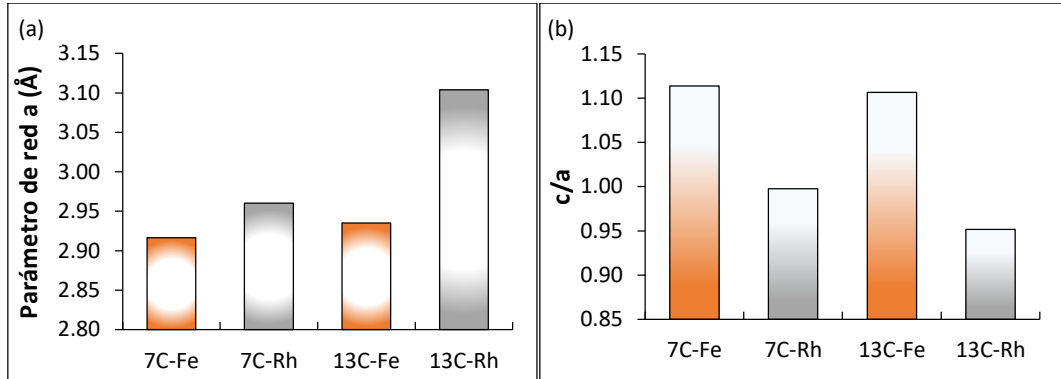
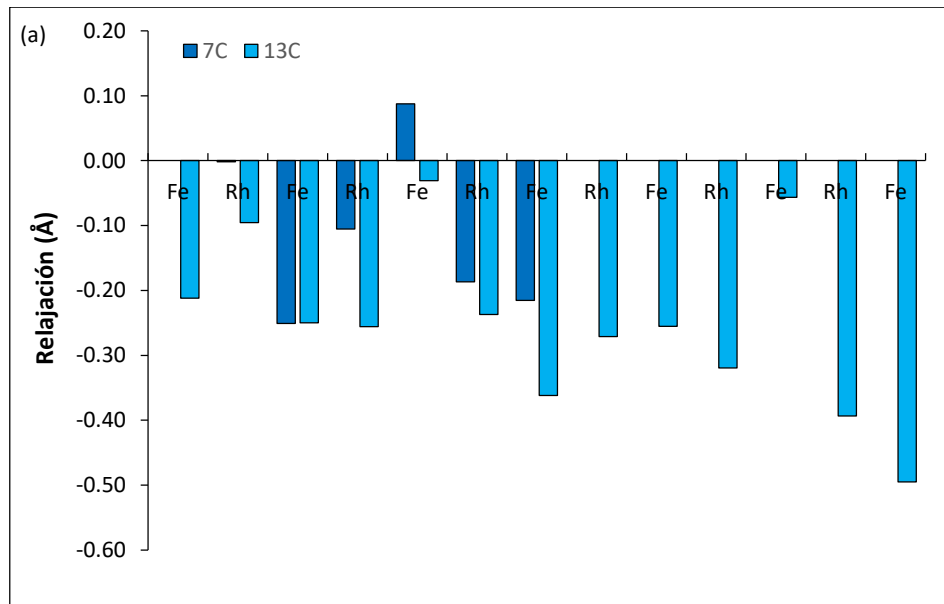


Figura 4.18: Parámetro de red optimizado de la superficie (111) y relaciones c/a de las diferentes estructuras AFM para ambas terminaciones (-Fe y -Rh).

Al analizar los movimientos perpendiculares al plano del film, se observa en la figura 4.19(a) que el film FM terminado en Fe independientemente del espesor, se contrae con valores cercanos a los 0.2 Å. Una sola capa de Fe central en la estructura más delgada se relaja con valores cercanos a 0.1 Å. Para los films FM terminados en Rh hay contracción en todas las capas del film sin superar los 0.3 Å (figura 4.19(b)).



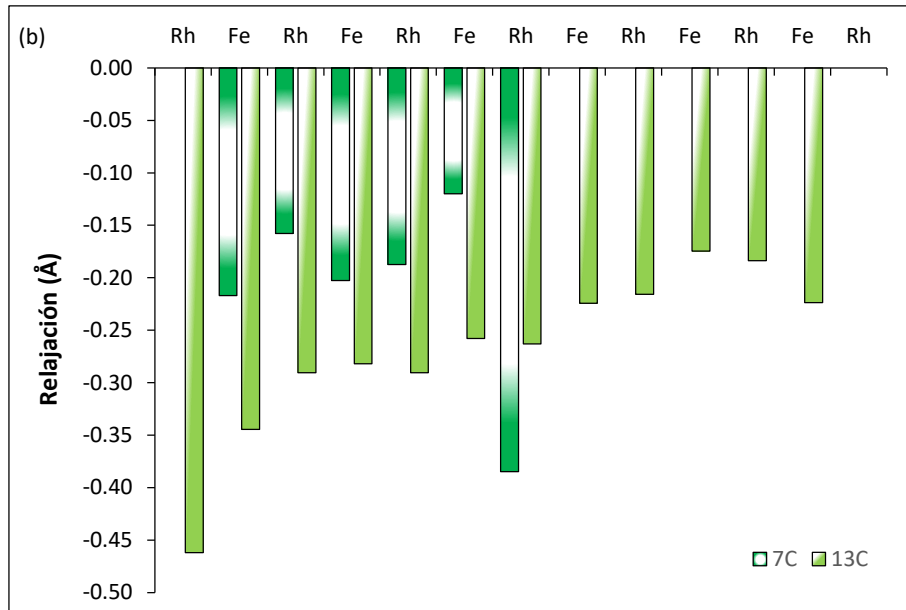


Figura 4.20: Relajación de las superficies AFM. Movimiento de las capas en el eje z. (a) Terminado en Fe, (b) terminado en Rh.

En la figura 4.21 se presentan los gráficos de energía por átomo para todos los films crecidos en la dirección [111]. Para la fase FM los films con mayor espesor son los más estables, en comparación con los más delgados, con energías aproximadas de -7.4 eV/átomo. El de menor energía relativa resulta el de 7C terminado en Rh. Para la fase AFM, el film 13C terminado en Fe es el de menor energía, con -7.5 eV/átomo. El film 7C terminado en Rh sigue siendo el más desfavorable energéticamente.

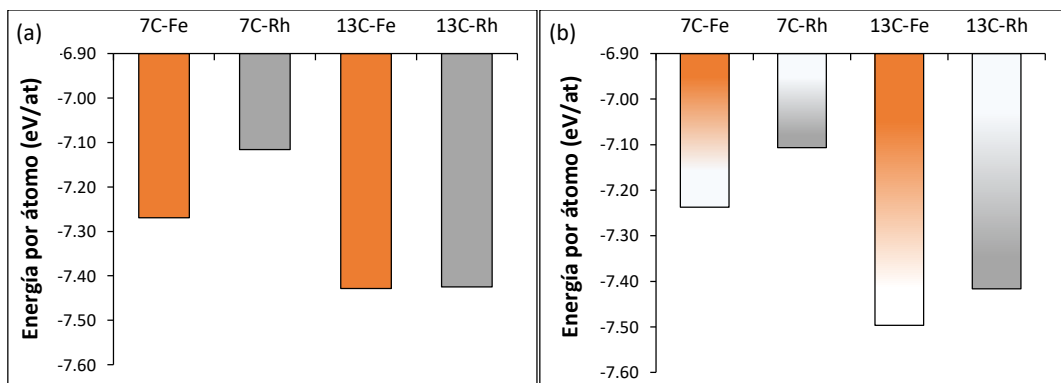


Figura 4.21: Energía por átomo (a) FM (b) AFM.

La figura 4.22 presenta los valores de magnetización por capa para los films FM terminados en Fe y Rh. Se puede observar que los films presentan un comportamiento magnético con valores de magnetización similares al *bulk*. Sin embargo, la capa central de átomos de Fe del film con mayor espesor terminado en Fe presenta una

magnetización cercana a cero, pero con valores negativos y los átomos de Rh disminuyen su magnetización a la mitad. El momento magnético promedio de los átomos de Fe resulta $\sim 2.6 \mu_B$ mientras que los átomos de Rh promedian $\sim 0.7 \mu_B$.

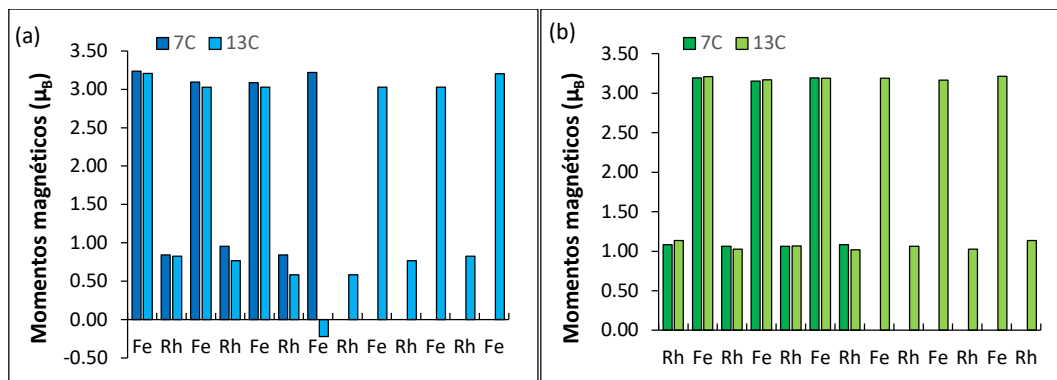


Figura 4.22: Momentos magnéticos. (a) Films terminados en Fe FM, (b) Films terminados en Rh FM.

Los films AFM terminados en Fe tienen momentos magnéticos promedio $\sim \pm 3.0 \mu_B$ y en todos los casos no hay momento magnético neto en los átomos de Rh, independientemente del espesor del film, como se presenta en la figura 4.22.

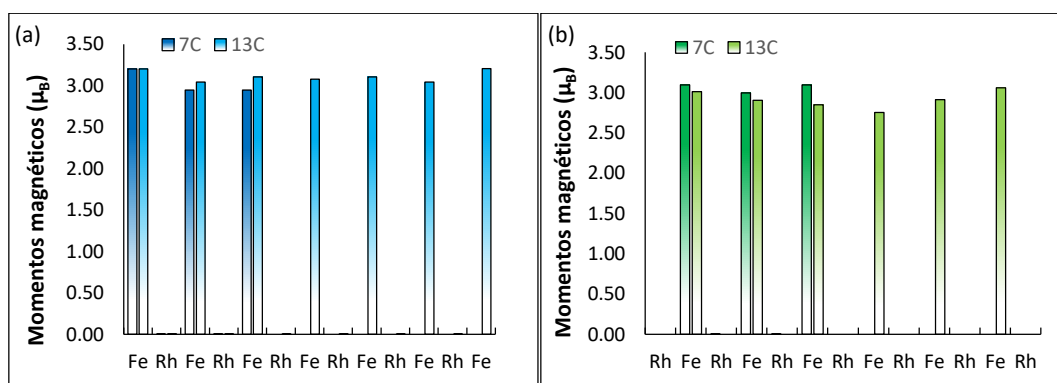


Figura 4.23: Momentos magnéticos. (a) Films terminados en Fe AFM, (b) Films terminados en Rh AFM.

La densidad de estados electrónicos FM y AFM se muestra en la figura 4.24. La polarización de espín es negativa para todos los casos FM estudiados. Los valores son: -0.80 (7C-TermFe), -0.70 (7C-TermRh), -0.55 (13C-TermFe) y -1.00 (13C-TermRh). No hay una tendencia que se pueda extrapolar entre los valores de polarización y los de energía. Las densidades de estados AFM presentan polarización de espín nula, como era de esperarse.

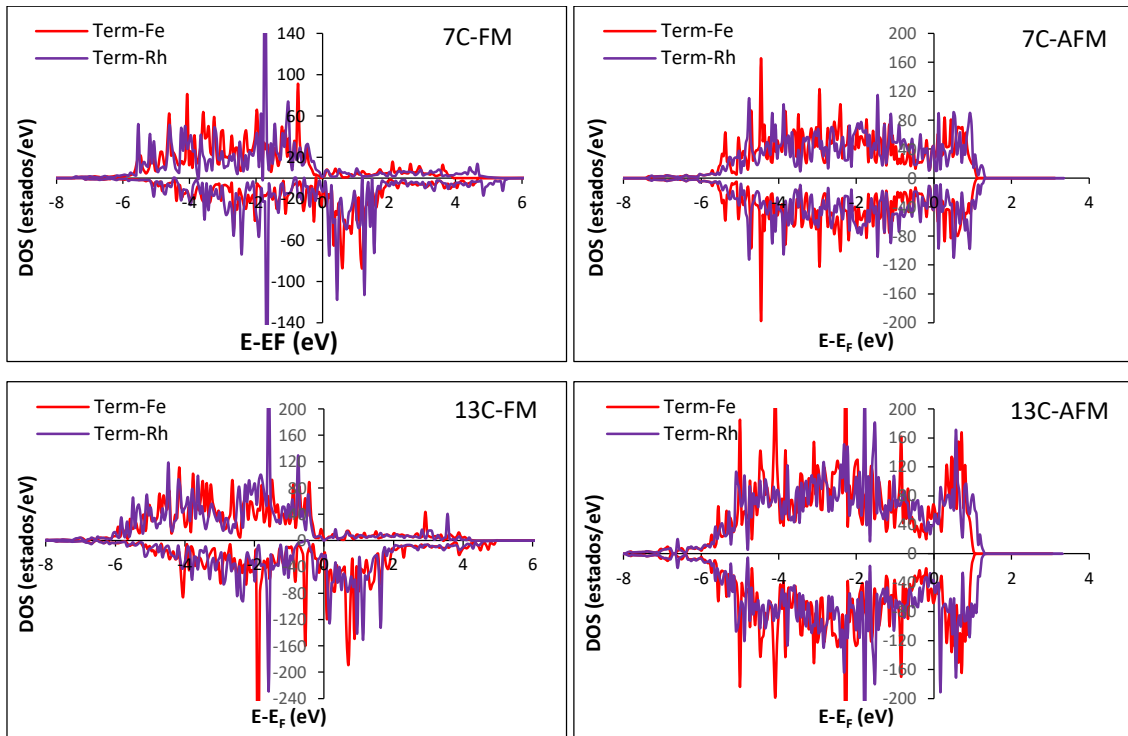


Figura 4.24: : Densidad de estados electrónicos, para los films (111) estudiados en su fase FM y AFM.

4.5. Energía superficial

La energía superficial de los films ultradelgados se calcula según la ecuación 4.2:

$$\sigma = \frac{E^{\text{slab}} - NE^{\text{bulk}}}{A} \quad (4.2)$$

donde E^{slab} corresponde a la energía del film, N es el número de átomos en el film, E^{bulk} es la energía por átomo de la estructura *bulk* y A es el área de la superficie.

Los resultados para ambas configuraciones FM y AFM de todas las superficies estudiadas se resumen en la tabla 4.1. Se observa que, en las superficies ferromagnéticas FeRh(001) y FeRh(110) terminadas en Rh la energía superficial es mayor sin importar el número de capas, respecto a las terminadas en Fe, las cuales presentan valores prácticamente constantes en cada una de las superficies estudiadas. Para las estructuras AFM, se replica la tendencia FM, pero con valores de energías superficiales más altas. Las energías superficiales mayores se dan para FeRh(001) y FeRh(110) de 5C terminado en Rh FM y AFM. En el caso de los films FeRh(111) no se repite esta tendencia. En la fase FM, las energías superficiales más altas corresponden a los films de terminados en Rh, siendo el de mayor valor el de 13C mientras que para la fase AFM es

el de 7C. Un comportamiento diferente se observa en el film de 13C terminado en Fe, con valor de energía superficial más elevado que el terminado en Rh para igual número de capas y fase magnética.

Tabla 4.1: Energía superficial en unidades de J/m² para todos los sistemas estudiados.

FeRh(001)	5C-Fe	5C-Rh	7C-Fe	7C-Rh	9C-Fe	9C-Rh
FM	2.24	2.49	2.07	2.43	2.05	2.40
AFM	2.08	2.90	2.04	2.76	2.03	2.74
FeRh(110)	5C-Fe	5C-Rh	7C-Fe	7C-Rh	9C-Fe	9C-Rh
FM	4.46	4.96	4.15	4.89	4.10	4.83
AFM	3.39	5.57	4.09	5.52	5.49	5.48
FeRh(111)	7C-Fe	7C-Rh	13C-Fe	13C-Rh		
FM	6.67	8.48	8.49	8.53		
AFM	7.84	8.94	8.68	7.22		

Al comparar las energías por átomo de todos los films estudiados, se puede observar (tabla 4.2) que, prácticamente en todos los casos, las configuraciones AFM son energéticamente más favorables que las FM. Una tendencia que se mantiene es que las superficies terminadas en Fe tienen menor energía por átomo que las terminadas en Rh, característica que convierte a éstos films en más estables. Comparando las energías superficiales con los valores de energía, se puede observar que los valores más altos de energía superficial corresponden a estructuras energéticamente más desfavorables, excepto para el film FeRh(111) de 13C terminado en Fe, que presenta un comportamiento anómalo, con energía superficial más alta y menor energía por átomo.

Tabla 4.2: Energía por átomo para todos los sistemas estudiados en unidades de eV/at.

FeRh(001)	5C-Fe	5C-Rh	7C-Fe	7C-Rh	9C-Fe	9C-Rh
FM	-7.402	-7.247	-7.478	-7.407	-7.545	-7.493
AFM	-7.443	-7.310	-7.554	-7.470	-7.614	-7.548
FeRh(110)	5C-Fe	5C-Rh	7C-Fe	7C-Rh	9C-Fe	9C-Rh
FM	-7.402	-7.250	-7.477	-7.406	-7.544	-7.493
AFM	-7.560	-7.331	-7.555	-7.470	-7.552	-7.548
FeRh(111)	7C-Fe	7C-Rh	13C-Fe	13C-Rh		
FM	-7.269	-7.116	-7.429	-7.425		
AFM	-7.237	-7.106	-7.497	-7.417		

En las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 se resumen los principales resultados obtenidos para las tres superficies FeRh(001), FeRh(110) y FeRh(111), respectivamente.

Tabla 4.3: Resumen de resultados para los films FeRh(001) FM y AFM

FM	5C-Fe	5C-Rh	7C-Fe	7C-Rh	9C-Fe	9C-Rh
a (Å) = b (Å)	2.630	2.950	2.903	2.970	2.927	2.978
Espesor del film (Å)	7.37	5.91	9.36	8.82	12.36	11.89
c/a	1.4	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0
N° de átomos	20	20	28	28	36	36
E/at. (eV/at.)	-7.40	-7.25	-7.48	-7.41	-7.55	-7.49
E superficial (J/m ²)	2.24	2.49	2.07	2.43	2.05	2.40
AFM						
a (Å) = b (Å)	2.711	2.666	2.727	2.683	2.736	2.699
Espesor del film (Å)	6.90	7.05	10.34	10.58	13.79	14.30
c/a	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
N° de átomos	20	20	28	28	36	36
E/at. (eV/at.)	-7.44	-7.31	-7.55	-7.47	-7.61	-7.55
E superficial (J/m ²)	2.08	2.90	2.04	2.76	2.03	2.74

Tabla 4.4: Resumen de resultados para los films FeRh(110) FM y AFM

FM	5C-Fe	5C-Rh	7C-Fe	7C-Rh	9C-Fe	9C-Rh
a (Å) = b (Å)	2.635	2.950	2.901	2.964	2.930	2.974
Espesor del film (Å)	7.38	5.90	9.38	8.91	12.34	11.92
c/a	1.4	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0
N° de átomos	40	40	56	56	72	72
E/at. (eV/at.)	-7.40	-7.25	-7.48	-7.41	-7.54	-7.49
E superficial (J/m ²)	4.46	4.96	4.15	4.89	4.10	4.83
AFM						
a (Å) = b (Å)	2.542	2.666	2.722	2.686	2.676	2.701
Espesor del film (Å)	7.46	7.05	10.38	10.56	14.14	14.02
c/a	1.5	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
N° de átomos	40	40	56	56	72	72
E/at. (eV/at.)	-7.56	-7.33	-7.56	-7.47	-7.55	-7.55
E superficial (J/m ²)	3.39	5.57	4.09	5.52	5.49	5.48

Tabla 4.5: Resumen de resultados para los films FeRh(111) FM y AFM

FM	7C-Fe	7C-Rh	13C-Fe	13C-Rh
a (Å) = b (Å)	2.955	2.963	2.971	2.982
Espesor del film (Å)	4.97	4.95	10.01	10.12
c/a	1.1	1.0	1.1	1.0
N° de átomos	28	28	52	52
E/at. (eV/at.)	-7.27	-7.12	-7.43	-7.43
E superficial (J/m ²)	6.67	8.48	8.49	8.53
AFM				
a (Å) = b (Å)	2.916	2.960	2.935	3.104
Espesor del film (Å)	4.95	4.81	10.12	10.12
c/a	1.1	1.0	1.1	1.0
N° de átomos	28	28	52	52
E/at. (eV/at.)	-7.24	-7.11	-7.50	-7.42
E superficial (J/m ²)	7.84	8.94	8.68	7.22

4.6. Energía magnética

Para estimar la contribución magnética de las diferentes fases FM y AFM en los films aislados, se realizaron cálculos no magnéticos (NM) y se compararon con los obtenidos para las diferentes configuraciones propuestas en este capítulo. La figura 4.25 muestra los valores obtenidos de las diferencias de energía entre los estados FM y AFM con el NM. Para los films (001) y (110) se observa que las mayores diferencias de energía se dan con la fase AFM, porque resultan ser las de menor energía para todos los espesores estudiados. Sin embargo, para los films (111) solo se repite el comportamiento para 13C terminadas en Fe. Para los demás casos, la diferencia es mayor en los FM, porque para esa orientación resultaron ser los más estables. Esto indica la importancia del orden magnético en la estabilización energética de los films.

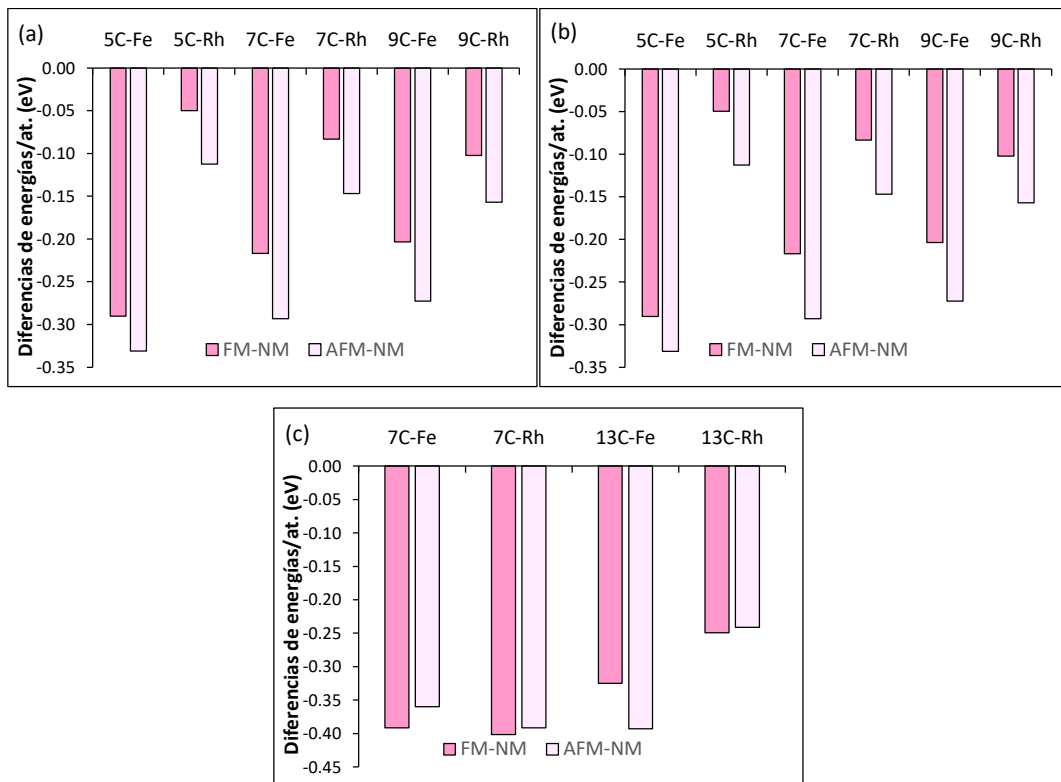


Figura 4.25: Diferencia de energías entre las fases FM y AFM respecto a un cálculo NM.

(a) FeRh(001), (b) FeRh(110), (c) FeRh(111).

4.7. Anisotropía magnetocrystalina

La anisotropía magnética se refiere a la no homogeneidad de las propiedades magnéticas al ser medidas en diferentes direcciones del espacio, es decir, la magnetización se orienta según ejes cristalinos específicos. Como en un film delgado hay ruptura de la simetría debido a la superficie, puede esperarse que aparezcan anisotropías magnetocrystalinas que tiendan a orientar la magnetización en una dirección particular por la interacción dipolar o por la interacción espín-órbita.

La energía de anisotropía magnetocrystalina (MAE) se determina rotando los espines en diferentes direcciones y realizando los correspondientes cálculos considerando el acoplamiento espín-órbita (SOC) como ya se explicó en el capítulo III. Para modificar la orientación de los espines en el cristal se consideraron los momentos magnéticos locales de los átomos en el plano y fuera del mismo y la energía se calcula como:

$$E_{MAE} = E_{x,y} - E_z \quad (4.3)$$

donde x e y denota las direcciones de la celda unidad en el plano y z fuera del mismo [1,2]. Las diferencias de energía fueron calculadas autoconsistentemente para ambas orientaciones de momentos magnéticos. También se permitió la relajación completa de la simetría exceptuando la capa inferior de los films. Sin embargo, los cambios en las distancias interatómicas con la reorientación de la dirección de magnetización son muy pequeñas del orden de milésima de Å. Como estos cálculos son computacionalmente muy costosos, en este trabajo se presentan y analizan sólo para el caso de la superficie FeRh(001) de 5C con las terminaciones en Fe y Rh. Los resultados de MAE para FM y AFM para ambas terminaciones (Fe y Rh) se muestran en la tabla 4.6 así como los valores de los momentos magnéticos de espín (μ_S), orbital (μ_L) y total (μ_T) todos en unidades de μ_B . Un valor positivo de MAE indica un eje fácil en la dirección perpendicular al plano.

Tabla 4.6: Energías de anisotropías (MAE) para FeRh(001) en unidades de mJ/m². Momentos magnéticos de espín (μ_s), orbital (μ_L) y total (μ_T) (en unidades de μ_B). Se presentan para comparar, los valores de energía de cálculos relativistas sin considerar SOC. E_{SOC} es la energía por átomo de cada capa del film. Las dos primeras corresponden a los films terminados en Fe y las dos últimas a los films terminados en Rh, FM y AFM respectivamente.

Sin SOC		Incluye SOC								
		Perpendicular				En el plano				
-Fe FM	μ_s	E_{SOC}	$\mu_{S(z)}$	$\mu_{L(z)}$	μ_T	E_{SOC}	$\mu_{S(x)}$	$\mu_{L(z)}$	$\mu_T^{\&}$	MAE
Fe	2.933	-0.012	2.932	0.080	3.020	-0.012	2.931	-0.081	2.932	0.064
Rh	0.219	-0.081	0.220	-0.006	0.214	-0.081	0.220	0.006	0.220	
Fe	2.511	-0.011	2.522	0.062	2.584	-0.011	2.523	-0.062	2.524	
Rh	0.218	-0.081	0.220	-0.006	0.214	-0.081	0.220	0.006	0.220	
Fe (sup)	2.938	-0.012	2.935	0.081	3.016	-0.012	2.936	-0.081	2.937	

[&] se tomaron los módulos de los vectores

Sin SOC		Incluye SOC								
		Perpendicular				En el plano				
-Fe AFM	μ_s	E_{SOC}	$\mu_{S(z)}^{\#}$	$\mu_{L(z)}$	μ_T	E_{SOC}	$\mu_{S(x)}^{\#}$	$\mu_{L(z)}$	$\mu_T^{\&}$	MAE
Fe	± 2.980	-0.012	± 2.883	± 0.091	2.974	-0.012	± 2.883	± 0.091	2.884	0.392
Rh	0.000	-0.075	0.000	0.000	0.000	-0.075	0.000	0.000	0.000	
Fe	± 2.800	-0.012	± 2.883	± 0.091	2.974	-0.012	± 2.883	± 0.091	2.884	
Rh	0.000	-0.075	0.000	0.000	0.000	-0.075	0.000	0.000	0.000	
Fe (sup)	± 2.970	-0.012	± 2.883	± 0.091	2.974	-0.012	± 2.883	± 0.091	2.884	

[#] se tomaron los valores promedios de los momentos magnéticos

Sin SOC		Incluye SOC								
		Perpendicular				En el plano				
-Rh FM	μ_s	E_{SOC}	$\mu_{S(z)}$	$\mu_{L(z)}$	μ_T	E_{SOC}	$\mu_{S(x)}$	$\mu_{L(z)}$	μ_T	MAE
Rh	1.129	-0.080	1.089	0.068	1.157	-0.080	1.089	-0.068	1.091	0.023
Fe	3.176	-0.009	3.167	0.054	3.221	-0.009	3.167	-0.054	3.167	
Rh	1.079	-0.075	1.089	0.066	1.155	-0.075	1.089	-0.066	1.091	
Fe	3.176	-0.009	3.167	0.054	3.221	-0.009	3.167	-0.054	3.167	
Rh (sup)	1.127	-0.080	1.089	0.067	1.156	-0.080	1.089	-0.067	1.091	

Sin SOC		Incluye SOC									
		Perpendicular				En el plano					
-Rh AFM	μ_s	E_{SOC}	$\mu_{S(z)}$	$\mu_{L(z)}$	μ_T	E_{SOC}	$\mu_{S(x)}$	$\mu_{S(y)}$	$\mu_{L(z)}$	μ_T	MAE
Rh	0.000	-0.085	0.000	0.000	0.000	-0.085	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.865
Fe	± 2.671	-0.009	± 2.666	± 0.051	± 2.717	-0.009	± 2.666	± 0.063	± 0.051	2.667	
Rh	0.000	-0.084	0.000	0.000	0.000	-0.084	-0.019	0.000	0.000	0.000	
Fe	± 2.671	-0.009	± 2.666	± 0.051	± 2.717	-0.009	± 2.666	± 0.030	± 0.051	2.667	
Rh (sup)	0.000	-0.085	0.000	0.000	0.000	-0.085	0.000	0.000	0.000	0.000	

A partir de los datos de la tabla 4.6, se puede mencionar que las energías resultan favorables para magnetización perpendicular al plano del film, excepto para el 5C

terminadas en Rh AFM, donde la energía resultante para un sistema con magnetización en el plano es levemente menor. Esto puede deberse a que es el único caso donde el momento magnético de espín presenta proyecciones en ambas direcciones (x e y) del plano. Una mayor relación μ_L/μ_S implica una mayor interacción espín-órbita [1]. De acuerdo a los resultados obtenidos, en el caso de los átomos de Fe, el valor ronda entre 0.02 y 0.03 (tanto para los films que se encuentran terminados en Fe o Rh, FM o AFM). Sin embargo, la diferencia más notoria se observa en los átomos de Rh. En la fase AFM, los átomos de Rh poseen momento magnético nulo, por lo que no se puede analizar. No obstante, si se calcula esta relación para los átomos de Rh de films FM con ambas terminaciones (-Fe o -Rh) se observa que la relación $\mu_L/\mu_S \approx 0.03$ para los que terminan en Fe, pero éste valor se duplica ($\mu_L/\mu_S \approx 0.06$) si los films terminan en Rh. De este modo, se obtiene un valor menor para la MAE de 0.023, como consecuencia de que el valor de μ_S disminuye.

4.8. Conclusiones

Para los films ultradelgados FeRh crecidos en la dirección [001], se puede concluir que:

- El film de 9C terminado en Fe AFM presenta menor energía por átomo, con energía superficial más baja y una relación $c/a \sim 1.3$. Se puede inferir de este resultado, que la distorsión tetragonal favorece a la estabilidad del film. Presenta la polarización al nivel de Fermi más baja de todos los sistemas estudiados. La configuración AFM resultante es tipo II, con valores de momento magnético nulo para los átomos de Rh y $\pm 2.90 \mu_B$ para los átomos de Fe.
- El film de 5C terminado en Rh FM, al mantener la relación c/a con un valor cercano a la unidad, lo convierte en el más desfavorable energéticamente independientemente del número de capas (5, 7 ó 9).
- La polarización de espín resulta negativa para todas las películas delgadas.
- Los valores de sus momentos magnéticos son similares a los del *bulk*, $1.13 \mu_B$ para los átomos de Rh y $3.18 \mu_B$ para los átomos de Fe.
- Las energías superficiales de los films terminados en Rh son las más altas, independientemente del número de capas y de la fase magnética.

- En todos los sistemas se observa una relajación en la dirección normal al film. El caso particular, de 5C terminado en Rh, es el único que presenta contracción, manteniendo una tendencia opuesta al comportamiento de los otros films aquí estudiados.
- Para el sistema de 5C terminadas en Fe FM, los átomos de Rh adquieren una magnetización pequeña, en comparación con el *bulk*, de $0.22 \mu_B$ mientras que los átomos de Fe presentan valores promedios de $2.79 \mu_B$.
- Si se comparan los momentos magnéticos de los átomos de Fe en las estructuras AFM terminadas en Fe y en Rh, se puede mencionar que, para las terminadas en Rh, los valores promedio de momento magnético son $2.67 \mu_B$, mientras que para las terminadas en Fe estos valores son $2.90 \mu_B$. Un valor más pequeño de momento magnético, va acompañado de una mayor energía por átomo, de modo que los valores de magnetización AFM cercanos a los del *bulk* resultan favorables energéticamente.
- La polarización de espín resulta negativa, al igual que en el *bulk* para todas las películas delgadas.
- Para estudiar las anisotropías, a partir de los cálculos no colineales, se puede concluir que las energías de anisotropía resultan favorables para magnetización perpendicular al plano del film, excepto para el 5C terminadas en Rh AFM, donde la energía resultante para un sistema con magnetización en el plano es levemente menor.

Para los films ultradelgados FeRh crecidos en la dirección [110], se puede concluir que:

- El film FM de 9C terminadas en Fe resulta el de menor energía. Para los AFM, todos los terminados en Fe son más estables. Los films FM, excepto el más delgado, mantienen la estructura cúbica de la celda unidad, mientras que los AFM experimentan una distorsión tetragonal de la red con valores para la relación c/a mayores a uno.
- Los momentos magnéticos por capa, mantienen los valores *bulk*. En particular, la superficie de 5C terminada en Fe FM presenta valores de magnetización para el rodio cercana a cero para todas sus capas. La fase AFM mantiene sus momentos

magnéticos nulos para los átomos de Rh y aproximadamente $\pm 3 \mu_B$ para los átomos de Fe.

- La polarización de espín es negativa para todas las otras películas delgadas.
- Respecto a las relajaciones perpendiculares a la superficie del film, se puede mencionar que en la fase FM, el film terminado en Fe relaja con valores cercanos a los 0.3 Å. Un caso particular es el film más delgado, que presenta relajaciones más grandes, del orden de 1.5 Å. Este film, en la fase AFM presenta relajaciones de los átomos con espines *up* y contracciones de los átomos con espines *down*. Para los films terminados en Rh, en la fase FM se observan contracciones, pero a valores muy pequeños, que no superan los 0.2 Å. En la fase AFM se observan relajaciones significativas, que aumentan con el espesor del film hasta valores cercanos a 2 Å.
- Respecto a la energía superficial, puede observarse que en las superficies FeRh(001) y FeRh(110) terminadas en Rh la energía superficial es mayor independientemente del número de capas, respecto a las terminadas en Fe, que presentan un valor prácticamente constante. Para las estructuras AFM, la tendencia se mantiene como en el caso FM, pero con valores de energías superficiales más altas. Los valores más altos se dan para FeRh(001) y FeRh(110) terminado en Rh 5C FM y AFM

Para los films ultradelgados FeRh crecidos en la dirección [111], se puede concluir que:

- La estabilización de los films de 13C terminadas en Fe FM y de 7 y 13C terminadas en Rh AFM se da para una estructura triclinica, con ángulos α , β y γ con valores 87°-93°-118°, 91°-89°-121° y 100°-80°-128° respectivamente, comparados con los otros films que presentan ángulos de 90°-90°-120° y es ésta distorsión la que permite que la celda unidad tenga relaciones c/a cercanas a la unidad.
- Los films terminados en Fe relajan, pero con valores pequeños que no llegan a 0.2 Å. Los terminados en Rh se contraen con la misma proporción.
- En términos energéticos, los films más estables son los de mayor espesor en ambas fases magnéticas.
- Los momentos magnéticos de los átomos son similares en comparación a los del *bulk* con direcciones perpendiculares al plano del film.

4.9. Referencias

- [1] P. Błoński, J. Hafner, Density-functional theory of the magnetic anisotropy of nanostructures: An assessment of different approximations, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009). doi:10.1088/0953-8984/21/42/426001.
- [2] D.N. Son, O.K. Le, M.T. Hiep, V. Chihaiia, Magnetic anisotropy of ultrathin Pd4Co(111) film by first-principles, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 3 (2018) 243–253. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.03.004>.

5. Films ultra delgados de FeRh soportados sobre MgO

5.1 Motivación

En el capítulo 4 se modelaron films ultradelgados FeRh, pero para aplicaciones tecnológicas, resulta necesario crecerlos sobre un sustrato para obtener crecimiento epitaxial y así conseguir films crecidos con orientaciones particulares, para poder fabricar conectores eléctricos, o recubrirlos para evitar oxidaciones. Finalmente, ese film aislado termina conformando una heteroestructura. Las aplicaciones tecnológicas son extensas, en particular, como se vio en los capítulos anteriores, el comportamiento magnético de la aleación FeRh es sensible a la estructura, por lo que, si se lo soporta sobre un sustrato ferroeléctrico, se puede conducir a la manipulación eléctrica del magnetismo. Por otro lado, si el film metálico presenta la propiedad adicional de alta transmisión de la luz por su pequeño espesor, se pueden fabricar films de conductores transparentes [1]. Si además el sustrato cambia las propiedades del film por efecto de la interfaz, se pueden obtener nuevas propiedades que por separado no tendrían. Es por esto que la motivación de este capítulo surge en el análisis de la aleación FeRh con composición equiatómica, depositado sobre un sustrato de óxido de magnesio (MgO).

5.2 Objetivos

Los objetivos de esta parte del trabajo consisten en la caracterización estructural, energética y electrónica del sistema, realizar un análisis de las propiedades en las interfaces y estudiar el efecto de la terminación de las superficies.

5.3 Modelado del sistema FeRh/MgO(001)

Las condiciones de cálculo para este capítulo siguen siendo las mismas que en el capítulo III. La única diferencia es que la integración de la zona de Brillouin (BZ) se realizó sobre una celda Monkhorst-Pack [2] convergida para este nuevo sistema de $3 \times 3 \times 1$ puntos k para ambas fases FM y AFM.

El óxido de magnesio tiene estructura cristalina tipo NaCl (B1) con igual número de átomos de Mg y O alternados de acuerdo a una estructura cúbica simple (figura

5.1(a)). Basados en esta estructura, se modeló el sustrato MgO(001) replicando la estructura cristalina lograda después de un cálculo de optimización, obteniéndose para la superficie: $a_{\text{MgO}} = 4.133 \text{ \AA}$ y $c_{\text{MgO}} = 4.303 \text{ \AA}$. Estos valores están en acuerdo con los publicados en la literatura de $a = 4.211 \text{ \AA}$ [3] y $a = 4.216 \text{ \AA}$ [4].

Con el objetivo de replicar un crecimiento epitaxial de las multicapas de Fe o Rh sobre el sustrato, se considera una superficie que ajuste mejor al parámetro de red del sustrato, para reducir las tensiones. En particular, el plano FeRh(110) es el adecuado si la dirección [110] de FeRh está alineada con la dirección [001] del MgO. La superficie (110) es equivalente a rotar 45° la celda de la aleación con respecto al sustrato de MgO siendo $\sqrt{2} \cdot a_{\text{FeRh-bulk}} = a_{\text{MgO}}$ (figura 5.1(b)). Esta relación resulta en un parámetro de red que se encuentra cerca del informado experimentalmente de 2.999 \AA . Un procedimiento similar se empleó para el estudio del crecimiento epitaxial de Fe(001)/MgO(001) [5].

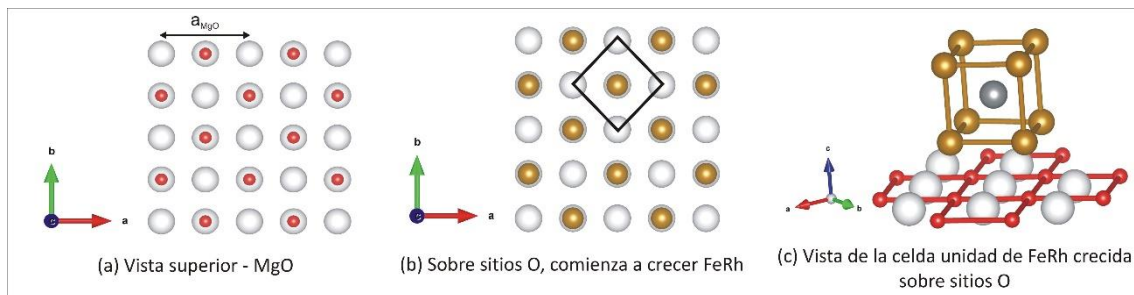


Figura 5.1: Proceso de modelado de un film FeRh soportado sobre el sustrato MgO.

Referencia de color: O en rojo, Mg en blanco, Fe en dorado y Rh en gris

El parámetro de red en el plano está dado inicialmente por el parámetro de red del MgO y el parámetro de red inicial fuera del plano se obtiene como la altura del sustrato más la del film FeRh más la del vacío. El espesor del sustrato corresponde al valor de c_{MgO} . Para la aleación, se consideró como espaciado entre capas, el valor inicial del parámetro de red del FeRh dividido por 2. Este valor se multiplica por el número de monocapas considerados en el *slab*. Para la separación de la interfaz FeRh-MgO, se considera que la primera capa metálica se ubica como si siguiera el empaquetamiento del MgO ($\sim 2.2 \text{ \AA}$). Luego se agrega el vacío para crear la supercelda. Estudios previos de DFT mostraron que tanto los átomos de Fe como los de Rh sobre los átomos de O de la superficie de MgO son más estables y la interfaz con el enlace de Fe-O (sitios *on top*) es

la energéticamente más favorable [6] respecto a sitios de Mg donde se puede depositar Fe o Rh (figura 5.1(c)).

A partir de esta información y resultados propios expuestos en el capítulo 3, se procede a ensamblar las diferentes monocapas de FeRh depositadas sobre MgO según el apilamiento de la aleación FeRh. Para cada configuración, se tiene en cuenta la fase magnética, FM y AFM. Con respecto al sistema antiferromagnético, se ha observado experimentalmente que en la estructura AFM, los momentos magnéticos de los átomos de Fe tienen una configuración magnética de espines *up* y *down* alineados de acuerdo con la familia de planos $\{111\}$ (figura 5.2(a)) y forman acoplamiento AFM entre estos planos porque se alternan según espín *up* y *down* [7,8]. La figura 5.2(b) indica los planos (110) de la aleación FeRh que se crecen epitaxialmente sobre MgO(001).

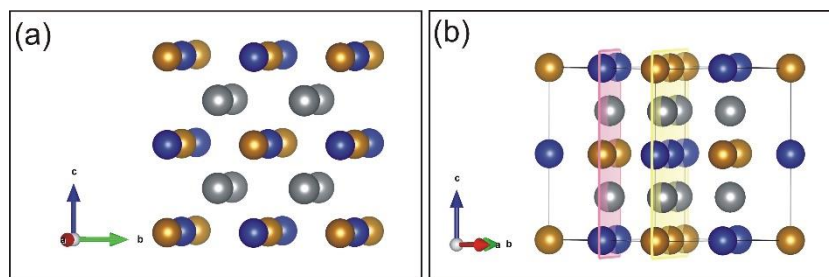


Figura 5.2: (a) FeRh *bulk* AFM- C. (b) Vista lateral de la familia de planos (110) para FeRh que se corresponden con planos (001) del sustrato.

En total se estudian 12 estructuras FeRh/MgO terminadas en Fe y en Rh, FM y AFM. El film ultra delgado de FeRh sobre MgO(001) se modela empleando una supercelda ($2 \times 2 \times 1$) como se muestra en la figura 5.3. El *slab* consta de cinco, siete o nueve capas (C) de FeRh que contienen en cada capa dos átomos no equivalentes por especie atómica (Fe o Rh) y por celda unidad localizados alternadamente, que se colocan en la parte superior del sustrato MgO de tres capas. Para evitar interacciones entre celdas por las condiciones periódicas, se introduce un vacío de 14 Å. Otros autores consideran no menos de 12 Å [9] y 15 Å de vacío [10].

5.4 Análisis de resultados

5.4.1 Propiedades magnéticas y estructurales

Los parámetros de red obtenidos de la optimización de las doce configuraciones estudiadas considerando los acoplamientos FM y AFM se resumen en la tabla 5.1 y en la tabla 5.2, respectivamente. La quinta columna indica los parámetros de red a y b de la supercelda $2 \times 2 \times 1$. El tercer parámetro de red de la supercelda se indica con c e incluye el vacío. Los parámetros a' , b' y c' corresponden a la celda unidad FeRh *bulk*. Los valores de a' y b' se obtienen del cálculo: $a' = a/\sqrt{2}$. Para estimar el valor de c' , se divide el espesor del film por el número de celdas unidad que lo conforman. En el proceso de relajación, dos capas del fondo del sustrato se dejaron fijas. La capa superficial de MgO junto con las diferentes capas del film, se dejaron relajar completamente en las tres direcciones. Los cambios en la posición de los átomos en las coordenadas del plano (x , y) dependen de los sistemas y no exceden $\pm 2\%$.

Tabla 5.1: Resultados FM

FM	N° átomos	Espesor del film FeRh [Å]	c supercelda [Å]	Celda FeRh/MgO a=b [Å]	Celda FeRh a'=b' [Å]	c' [Å]	c'/a'	E/at. (eV)
5C-Fe	88	6.143	25.270	4.147	2.933	3.071	1.05	-6.563
7C-Fe	104	9.211	28.325	4.158	2.940	3.070	1.04	-6.748
9C-Fe	120	12.906	31.263	4.174	2.951	3.226	1.09	-6.887
5C-Rh	88	5.894	25.067	4.181	2.956	2.947	1.00	-6.519
7C-Rh	104	8.935	28.096	4.188	2.962	2.978	1.01	-6.718
9C-Rh	120	11.954	31.138	4.197	2.968	2.988	1.01	-6.861

Tabla 5.2: Resultados AFM

AFM	N° átomos	Espesor del film FeRh [Å]	c supercelda [Å]	Celda FeRh/MgO a=b [Å]	Celda FeRh a'=b' [Å]	c' [Å]	c'/a'	E/at. (eV)
5C-Fe	88	6.129	25.288	4.120	2.913	3.065	1.05	-6.569
7C-Fe	104	9.610	28.885	4.051	2.864	3.202	1.12	-6.712
9C-Fe	120	12.515	34.165	4.089	2.891	3.265	1.13	-6.890
5C-Rh	88	5.939	25.050	4.153	2.937	2.969	1.01	-6.507
7C-Rh	104	9.766	29.686	4.019	2.842	2.989	1.05	-6.709
9C-Rh	120	12.025	33.202	4.161	2.943	3.008	1.02	-6.857

En términos generales, después de la optimización, los parámetros de red aumentan en porcentajes que van desde 1.2, 1.3 y 1.6% (terminados en -Rh) y 0.4, 0.6 y 1.0% (terminados en -Fe) cuando el espesor del film crece desde 5 a 9 C y el acoplamiento magnético es FM. El espesor del film tiende a una ligera reducción del orden de décimas de Å en el caso de los films terminados en Rh y experimenta un aumento de aproximadamente 2 Å en el caso de las terminadas en Fe. En el caso del acoplamiento AFM, la tendencia es diferente si se consideran ambas terminaciones -Rh o -Fe. Cuando los films terminan en Rh, los parámetros de red aumentan con porcentajes de 0.5, 0.7 y 0.7% a medida que el espesor del film aumenta de 5 C a 9 C. Pero cuando terminan en Fe, los parámetros de red se contraen. Merece especial atención la celda de 7 C cuyo parámetro sufre la mayor contracción de todos los sistemas evaluados (-1.98%). Resultados de configuraciones magnéticas finales y de energías por átomo se indican en la figura 5.3.

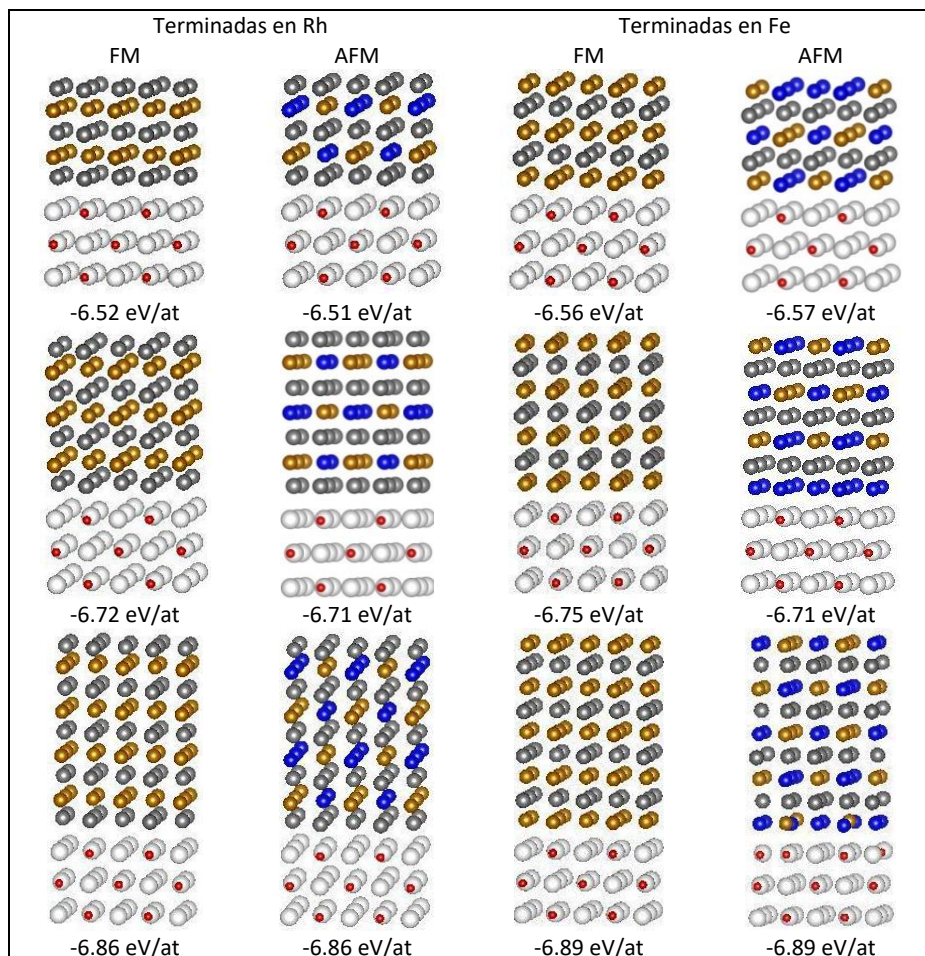


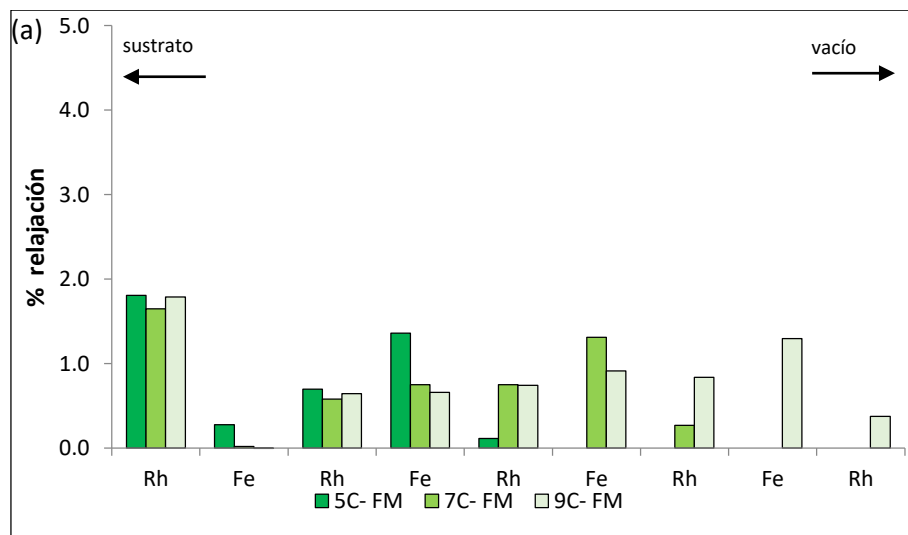
Figura 5.3: Estructuras resultantes con los correspondientes valores de energía por átomo.

Con respecto a la relación c'/a' , se observa que en el caso de los films terminados en Rh el valor cercano a 1 indica una estructura cúbica (tipo B2 CsCl) independiente del espesor del film o la configuración magnética. En contraste, las películas terminadas en Fe tienden a tener una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (*bct*), que se acentúa en los casos AFM. Cálculos de primeros principios similares para las superficies de FeRh/MgO se presentan en la referencia [10], donde se observan distorsiones tetragonales de la red debido a la presencia del sustrato y el orden magnético depende en gran medida de la terminación de la interfaz FeRh/vacío o FeRh/MgO. Los resultados experimentales son $a' = 0.2984$ nm y $c' = 0.3021$ nm para películas delgadas de ~ 100 nm, respectivamente [4,11].

Respecto a la variación estructural, se analizan los resultados correspondientes a los porcentajes de relajación/contracción para ambos acoplamientos (FM-AFM) de las películas terminadas en Rh presentadas en la figura 5.4 (a) y (b) respectivamente. Los valores de porcentajes de relajación se calcularon considerando la diferencia entre las posiciones finales de los átomos después de la optimización, con respecto a las posiciones originales.

Se comienza con el análisis de los resultados para las configuraciones FM. Con respecto a la relajación, la primera capa de Rh que está en contacto con el sustrato tiende a separarse en los tres casos estudiados. Cuando el espesor del film es el menor (6 Å), las capas tienden a separarse, en particular las dos primeras y esta tendencia disminuye al acercarse a la superficie, como se puede observar en la figura 5.4 (a). A medida que la película crece (9 Å), las relajaciones disminuyen, excepto para la última capa de Fe que aumenta su relajación con respecto a las capas anteriores ($\sim 1.3\%$) coincidente con una ligera disminución en el momento magnético de alrededor de $0.2 \mu_B$. En particular, se observa que para los films de 9 y 12 Å, en la primera capa la relajación es prácticamente nula, aumentando su momento magnético a $3.22 \mu_B$. Con respecto a las propiedades magnéticas, en los tres sistemas presentados de capas alternadas Rh/Fe, la tendencia de los valores de los momentos magnéticos se mantiene en alrededor de $3.2 \mu_B$ para el caso de Fe y $1.0 \mu_B$ para el caso de Rh con un ligero aumento en el caso de los átomos de Rh de la última capa ($1.13 \mu_B$, $1.11 \mu_B$ y $1.14 \mu_B$ para 5, 7 y 9 capas respectivamente), como se muestra en la figura 5.5 (a).

Con respecto al porcentaje de relajación para el acoplamiento AFM, se observa en la figura 5.4 (b), valores más bajos en comparación con los obtenidos para la FM. Los porcentajes más altos corresponden a la capa en contacto con el sustrato (Rh) y la última capa de Fe (sub superficial) Este comportamiento se mantiene para los tres espesores de FeRh. La diferencia más notable con respecto al acoplamiento FM es que el momento magnético neto de los átomos de Rh es cero (figura 5.5(b)), mientras que los de los átomos de Fe adquieren valores cercanos a los que tenían en la fase FM. Inicialmente se asignó un valor de $1 \mu_B$ para el mm de los átomos de Rh, sin embargo, después de la optimización, los momentos magnéticos llegan a cero. En particular, para los casos de películas de 6 \AA y 9 \AA , la mitad de los átomos de Rh presentan espines *up* y la otra mitad espines *down* con valores de momento magnético del orden de centésimas y con un promedio igual a cero. Los valores de momento magnético de los átomos de Fe están alrededor de $\pm 3.1 \mu_B$ para los tres sistemas. Sin embargo, si se considera el momento magnético neto por capa, también la capa de Fe da cero. Nuestros resultados están de acuerdo con los valores obtenidos para los momentos magnéticos del mismo sistema reportados por Bordel [12].



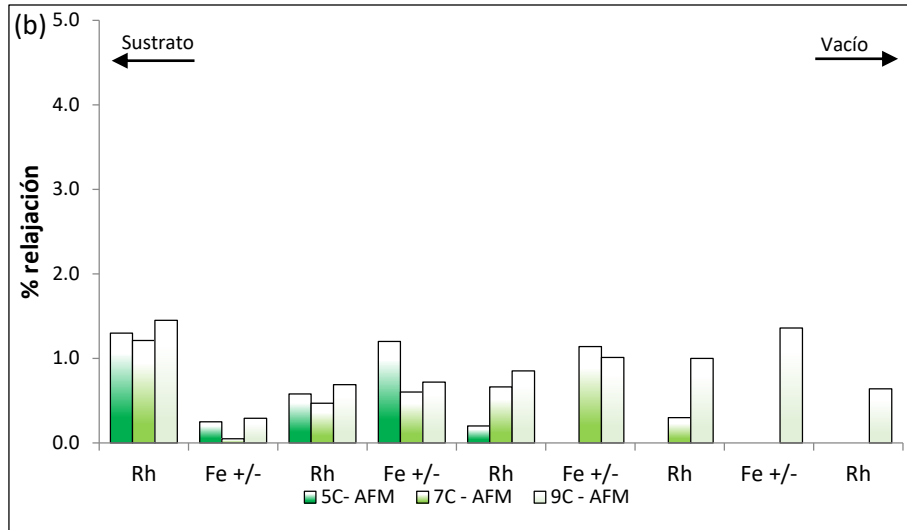


Figura 5.4: Relajaciones porcentuales entre planos interatómicos en la dirección perpendicular a la superficie de los films terminados en Rh acoplamiento FM (a) y AFM (b).

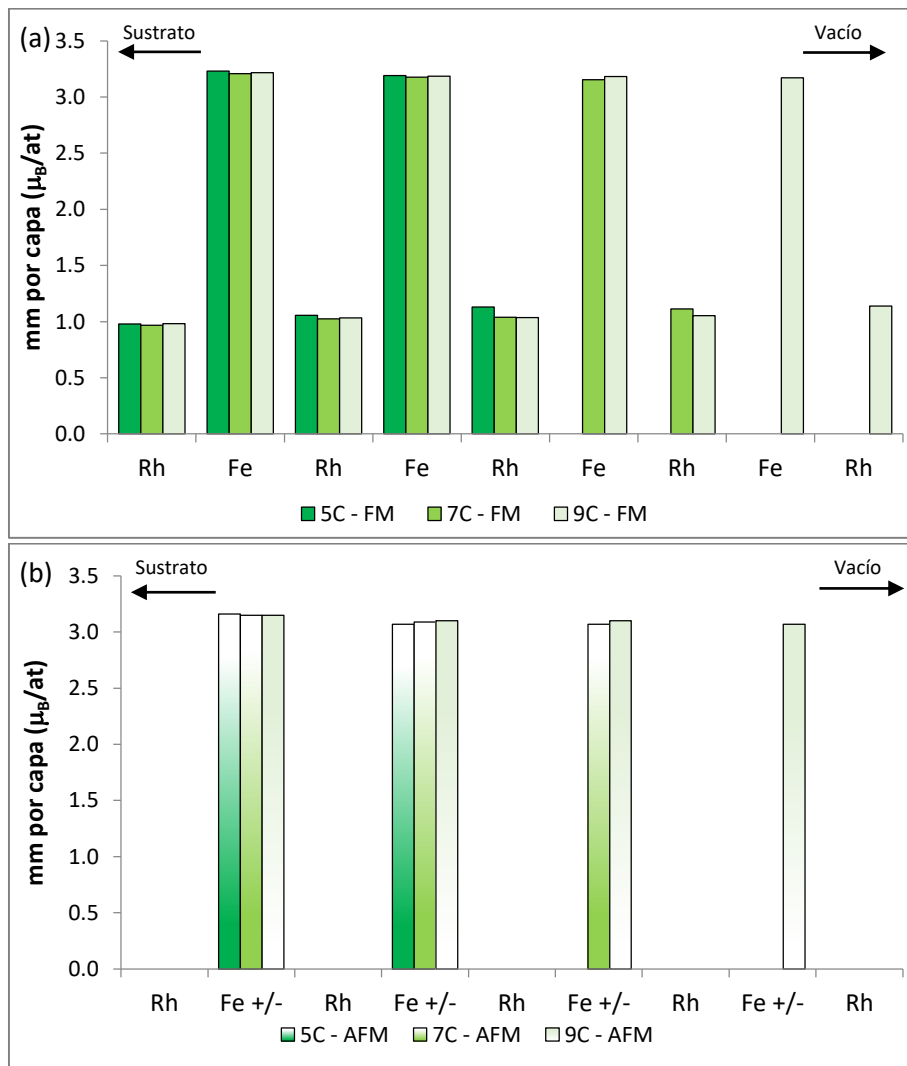


Figura 5.5: Momentos magnéticos por capa para las superficies terminadas en Rh acoplamiento FM (a) y AFM (b).

Para las estructuras terminadas en Fe, se analiza el porcentaje de relajación con respecto a la separación original de las capas (figura 5.6).

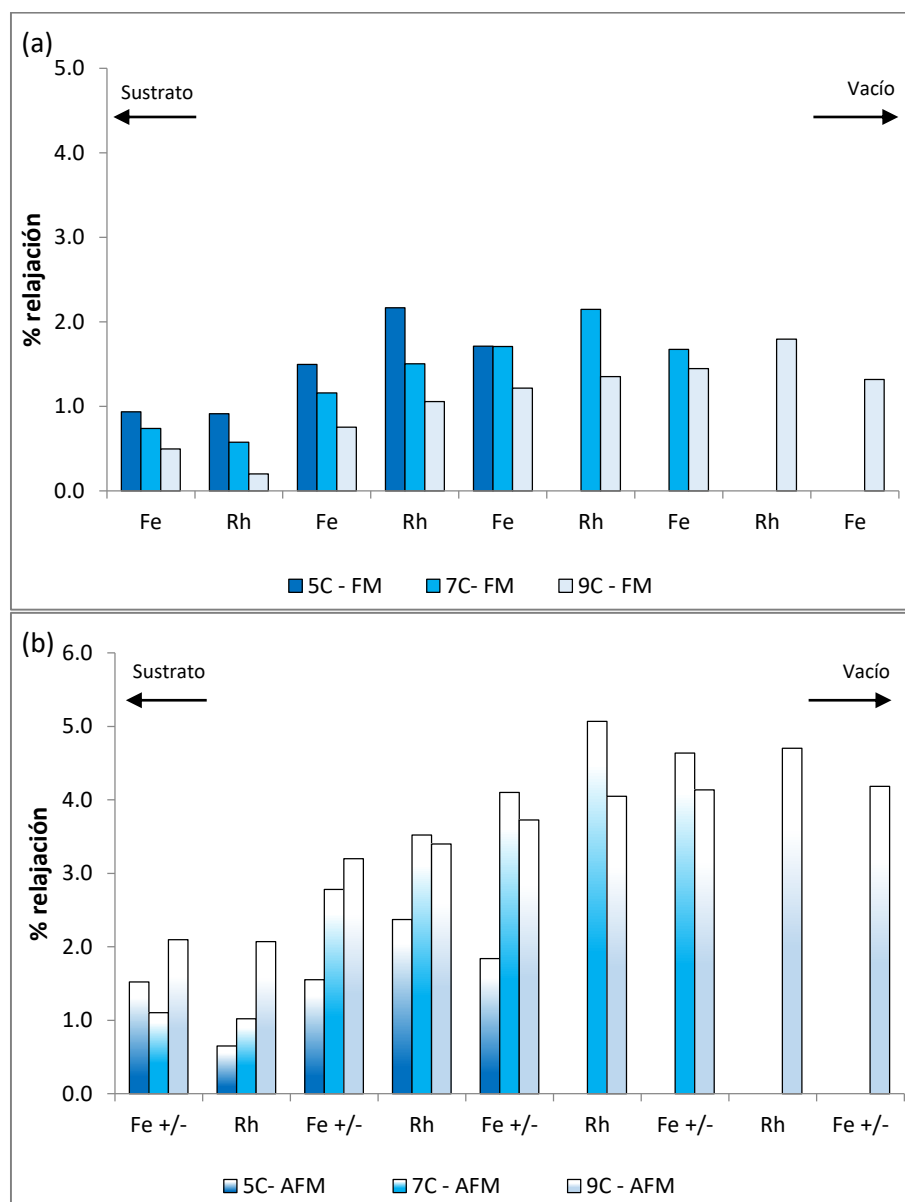


Figura 5.6: Relaciones porcentuales entre planos interatómicos en la dirección perpendicular a la superficie para acoplamientos FM y AFM de los films terminados en Fe.

Respecto a la relajación se puede observar en la figura 5.6(a) que la primera capa de Fe que está en contacto con el sustrato tiende a alejarse, pero en un porcentaje menor que en el caso de Rh. Cuando el espesor es el menor (6 Å), las capas tienden a separarse. A medida que la película crece (9 Å), las relajaciones son prácticamente dos veces más grandes que las correspondientes a los casos de películas terminadas en Rh. En particular, las capas de Rh alejadas del sustrato son las que más relajan. Se observa

una tendencia similar para la película de 12 Å, a diferencia de la primera capa de Rh que tiene el porcentaje más bajo de relajación (0.2%) que se aproxima ligeramente al de la capa de Fe.

Para los resultados correspondientes al acoplamiento AFM, se puede observar en la figura 5.6(b) que los films terminados en Fe presentan porcentajes más altos de relajación. En particular, en el sistema de 7 capas, los átomos de Fe en contacto con el sustrato experimentan una menor relajación y sus momentos magnéticos son paralelos e iguales a $-1 \mu_B$. Desde la tercera capa hay un crecimiento marcado para alcanzar un 5% de relajación. Los resultados obtenidos permiten afirmar que existe una tendencia a una mayor relajación en el caso de películas terminadas en Fe para ambos acoplamientos magnéticos. En la interfaz sustrato/film, se presenta esta tendencia ya observada en los sistemas analizados previamente con relajación y luego una significativa disminución en la segunda capa.

Los valores correspondientes a los momentos magnéticos de los átomos (Fe, Rh) de cada capa se presentan en la figura 5.7. En los tres sistemas presentados de 5, 7 y 9 C, la tendencia de los valores de los momentos magnéticos para el acoplamiento FM, figura 5.7(a), tiene un valor alrededor de $3.2 \mu_B$ para átomos de Fe y de alrededor de $1.0 \mu_B$ átomos de Rh. Comportamiento similar a los films terminados en Rh, pero con una ligera disminución de los momentos magnéticos de los átomos de Rh de la última capa como se puede observar en la figura 5.5(a).

Respecto a la magnetización AFM, observando la figura 5.7(b) se puede mencionar que, en el caso de los films de 5 capas, la principal diferencia con el acoplamiento FM es la cancelación del momento magnético de los átomos de Rh. Los átomos de Fe mantienen su $\pm 3 \mu_B$. En los otros dos casos estudiados, los valores para Rh están entre 0.1 y $0.2 \mu_B$. Una situación diferente se encuentra para los átomos de Fe. En particular, en el sistema de 7 capas, los átomos de Fe en contacto con el sustrato experimentan la menor relajación y sus momentos magnéticos son paralelos e iguales a $-1 \mu_B$. Los átomos de Fe de las otras capas recuperan sus valores de $\pm 3 \mu_B$. El comportamiento de la película de 9 capas es diferente; los átomos de Rh adquieren magnetización, del orden de una décima de μ_B , en orden creciente a medida que se

aproximan a la superficie libre. Del mismo modo, Barton y col. [13] observaron experimentalmente que la transición a la fase AFM está incompleta, lo que indica la presencia de una señal FM por debajo de la temperatura de transición. Esto puede interpretarse como proveniente del desajuste de las redes cristalinas en la dirección normal al plano de la interfaz FeRh/MgO(001) que puede cambiar el orden magnético en las regiones cercanas a la deformación. Los datos experimentales de Han y colaboradores [14] indican ferromagnetismo residual en películas ultrafinas depositadas en Si, donde la fase antiferromagnética se vuelve más inestable a medida que la película se vuelve más delgada. Los autores indican que la fase FM podría ser estabilizada por un campo magnético cuando el espesor de la película sea inferior a 10 nm.

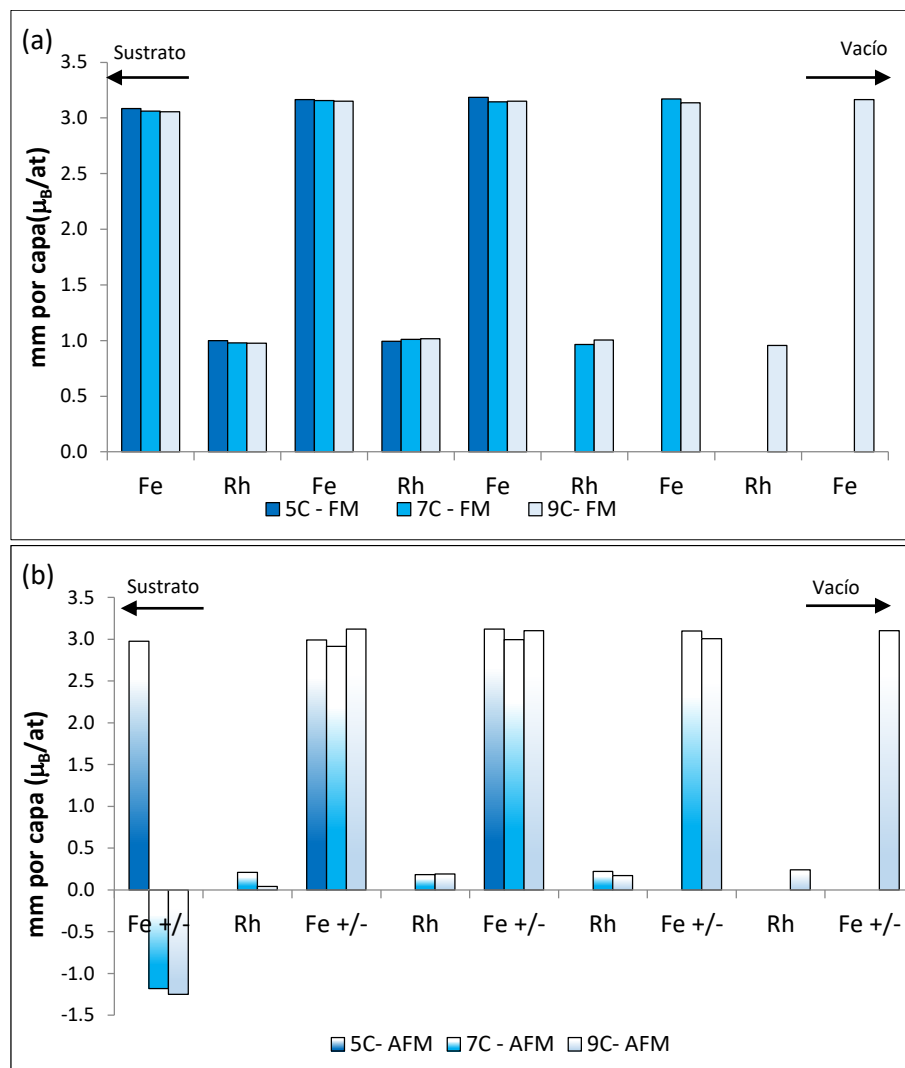


Figura 5.7: Momentos magnéticos por capa para las superficies terminadas en Fe, acoplamiento FM(a) y AFM (b).

Debido al efecto de la relajación estructural de las posiciones en el *bulk*, los planos superficiales experimentan un desplazamiento considerable, lo que confirma que las propiedades de la superficie en FeRh pueden diferir del *bulk*. Es por esta razón que, a partir de los resultados obtenidos de los films relajados, se intenta obtener valores para los parámetros de las celdas unitarias de la aleación soportada en el sustrato, para relacionarla con las observaciones de otros autores presentadas en el capítulo I. En este sentido, en las tablas 5.1 y 5.2 se puede ver que la relación c'/a' es mayor para los sistemas AFM de modo que presentan una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (*bct*). Puede mencionarse que las celdas unidad con estructura tetragonal resultan más estables que las estructuras cúbicas iniciales en el cálculo, comparadas con las estructuras FM que conservan prácticamente la simetría cúbica. Este comportamiento se ha observado en el *bulk*, como me mencionó en el capítulo III de este trabajo. Esto sugiere que la distorsión observada en el *bulk* puede darse también en films ultradelgados. Esta asimetría podría ser un ejemplo de una distorsión del tipo Jahn-Teller, como se mencionó anteriormente por otros autores [15,16], fenómeno interpretado como una deformación de la red por nubes electrónicas anisotrópicas de los electrones *d*, provenientes de los átomos de Fe (*3d*) y de los átomos de Rh (*4d*).

5.4.2 Propiedades energéticas

Los valores de energía por átomo presentados en las tablas 5.1 y 5.2 para las estructuras en sus configuraciones magnéticas se ilustraron en la figura 5.3. Se puede decir que la energía aumenta a medida que crece el film, del orden de 0.2 eV/at para ambas terminaciones (-Rh, -Fe) siendo ligeramente más favorables aquellas terminadas en Fe.

Otro dato importante es el valor de la energía de adhesión involucrada en estos sistemas. La adhesión ideal o la energía de separación $E_{\text{adhesión}}$ se define como el trabajo reversible necesario para separar una interfaz en dos superficies libres [17], suponiendo que no hay modificaciones plásticas o difusionales. Se puede calcular como la diferencia de la energía total entre sus componentes aislados y la interfaz. Las energías de adhesión correspondientes se calculan según la ecuación 5.1.

$$E_{\text{adhesión}} = E_{\text{MgO}} + E_{\text{FeRh}} - E_{\text{FeRh/MgO}} \quad (5.1)$$

donde, $E_{\text{FeRh/MgO}}$ corresponde a la energía total optimizada de la heteroestructura FeRh/MgO, E_{MgO} es la energía total del *slab* MgO y E_{FeRh} es la energía del cálculo del *slab* FeRh. Es importante mencionar que para este cálculo se parte del sistema optimizado FeRh/MgO, pero que las energías, tanto del sustrato como del film, se calculan sin dejar relajar la estructura, para poder evaluar la energía de adhesión metal/óxido. Para comparar con valores experimentales, estos valores se calcularon en J/m^2 , considerando las áreas correspondientes luego del cálculo de optimización. Los resultados para ambas terminaciones y fases magnéticas se muestran en la figura 5.8.

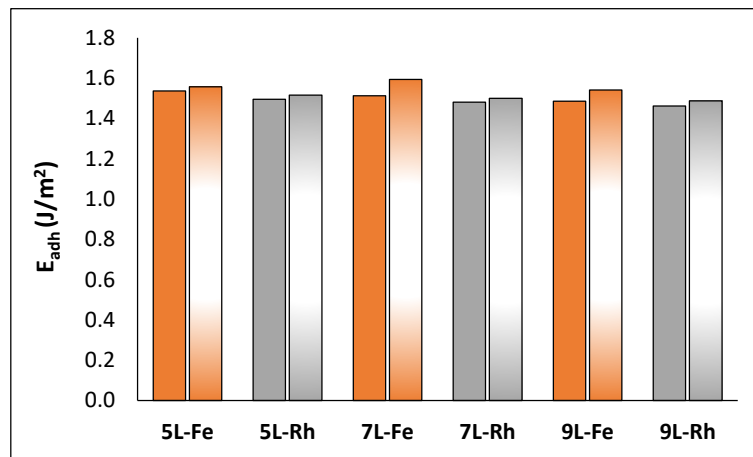


Figura 5.8: Comparaciones de las energías de adhesión de todos los sistemas. El color naranja corresponde a las superficies terminadas en Fe y el gris a las terminadas en Rh. Los colores uniformes corresponden a la fase FM y el degradado, a la AFM.

A partir de la figura 5.8, se puede inferir que la diferencia en las energías de adhesión depende de si la superficie del film termina con los átomos de Rh o Fe para films de igual espesor. Un valor de energía de adhesión más bajo indica que el sistema es más estable; el film está más adherido, lo que complica la eliminación o separación del sustrato. Se pueden destacar dos hechos generales, por un lado, la energía de adhesión tiende a un valor promedio del orden de 1.5 J/m^2 y es levemente mayor en el acoplamiento AFM, es decir, es relativamente más fácil despegar el film AFM del sustrato, en comparación con el FM. Por otro lado, la energía de adhesión tiende a disminuir a medida que el espesor del film crece.

En particular, se puede mencionar que el film de 7 capas terminado en Fe AFM tiene el valor más alto de energía de adhesión 1.6 J/m^2 y el porcentaje más bajo de relajación, de 1.10 %, referido a la primera capa de metal en contacto con el sustrato, como lo indica la tabla 5.3. Al analizar la configuración de espín de ambos sistemas (figura 5.3), se observa que, en el caso del film de 9 capas, la capa de Fe en contacto con el sustrato experimenta un cambio de espín en algunos de los átomos que deben tener espín *up* (indicado en azul en la fila que debería haber sido dorado). Una situación diferente es la del caso de 7 capas cuya capa tiene una configuración de espín *down* y no alternada como en el caso de 5 capas.

Tabla 5.3: Para facilitar el análisis, las energías de adhesión se muestran con los porcentajes de relajación de la primera capa metálica en contacto con MgO. En la última columna se agregan los valores de relajación/contracción del film sin considerar el sustrato, es decir, la diferencia entre el valor final e inicial luego de la optimización.

Fase magnética		$E_{adh} \text{ (J/m}^2\text{)}$	% Relajación en la interface	Relajación neta del film FeRh (nm)
FM	5C-Term-Fe	1.537	0.94	0.01
	7C-Term-Fe	1.512	0.74	0.01
	9C-Term-Fe	1.481	0.50	0.02
	5C-Term -Rh	1.496	1.81	-0.01
	7C-Term -Rh	1.481	1.65	-0.01
	9C-Term -Rh	1.431	1.79	-0.01
AFM	5C-Term-Fe	1.561	1.52	0.01
	7C-Term-Fe	1.614	1.10	0.06
	9C-Term-Fe	1.482	2.10	0.06
	5C-Term -Rh	1.511	1.30	-0.01
	7C-Term -Rh	1.497	1.21	0.07
	9C-Term -Rh	1.481	1.45	0.03

Es importante tener en cuenta que la interfaz óxido-metal tiene átomos de Fe/Rh en el plano en contacto con los átomos de oxígeno del sustrato. En particular, la distancia promedio O-Rh en la superficie terminada en Rh es de 2.24 \AA . Sin embargo, en el caso de las superficies terminadas en Fe, la distancia promedio Fe-O varía según el espesor del film. En particular, se analizan los casos más atípicos de 7 C y 9 C. Como se mencionó anteriormente en el caso de 7 C, el Fe de la primera capa tiene todos los espines *down* y se aproxima al sustrato con distancias promedios de Fe-O de 2.09 \AA . En contraste, en el caso de 9 C, las distancias entre los átomos de O y Fe con espín *up* son mayores (2.22 \AA); si se miden las distancias O-Fe a lo largo del eje b, particularmente en la línea donde los átomos de Fe alternan los espines, los valores son 2.19 \AA (espín *up*) y 2.15 \AA (espín *down*). Es decir, en general, los átomos de Fe con espín *down* se acercan

al sustrato y los de espín *up* tienden a alejarse de la superficie. Finalmente, cabe mencionar que en la actualidad no se tiene conocimiento de datos experimentales para comparar con nuestras simulaciones.

Por último, es de destacar la importancia que tiene la presencia de un orden magnético en las relajaciones y las estabildades relativas de las fases respecto al espesor del film y su terminación. Es por esto que se realizaron cálculos sin polarización de espín de todos los sistemas estudiados y se compararon los valores de energía y relajación.

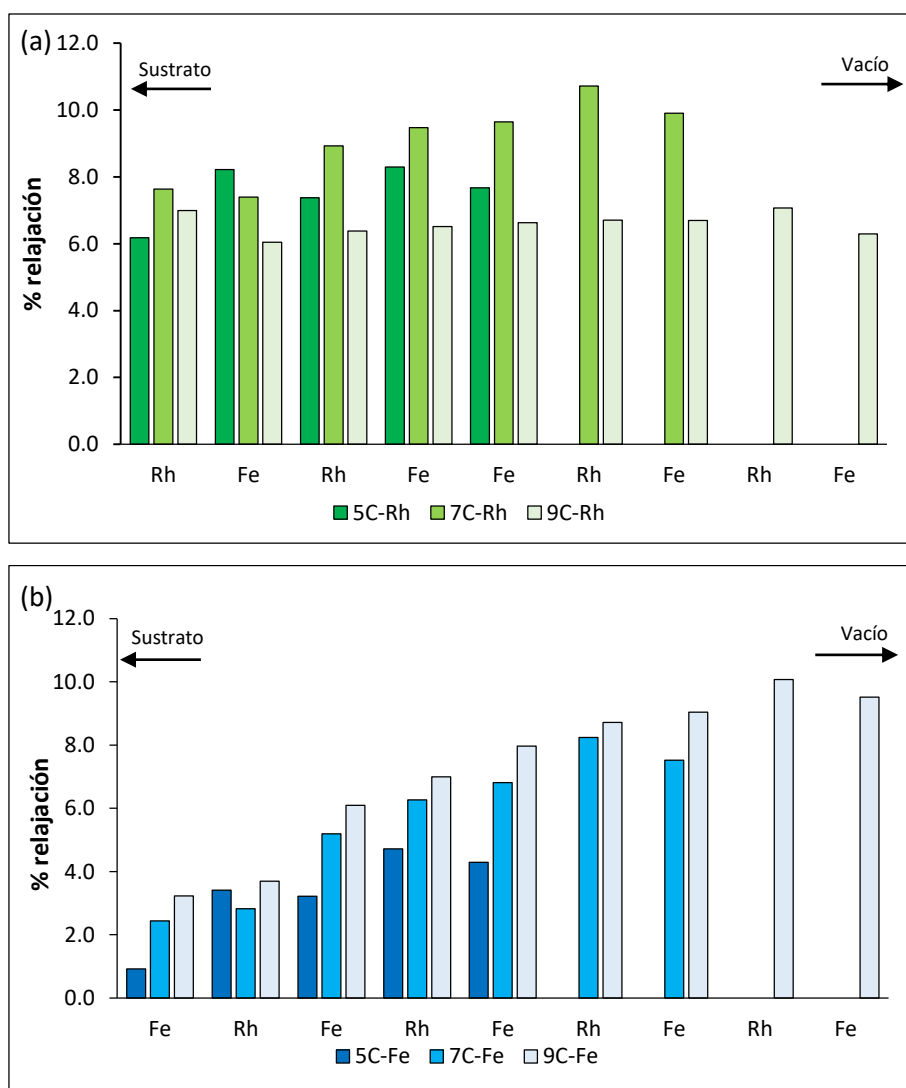


Figura 5.9: Porcentajes de relajaciones de los planos interatómicos en la dirección perpendicular a la superficie de los films terminados en Rh (a) y Fe (b) obtenidos sin considerar la polarización de espín.

A partir de la figura 5.9 se puede observar que tanto en la fase FM como en la fase AFM e independientemente del número de capas, la relajación de las capas es

considerablemente mayor. Esto indica el rol que cumple el orden magnético en la estabilidad de los films. Para estimar la energía magnética se realizaron los cálculos sin considerar la polarización de espín. Los resultados se presentan en la tabla 5.4. Todos los valores de energías obtenidos para cálculos sin polarización de espín, NM, son mayores que los correspondientes para cualquier fase magnética, resultando energías magnéticas del orden de -0.20 eV/átomo.

Tabla 5.4: Energías magnéticas ΔE obtenidas como la diferencia entre energías con polarización de espín y sin polarización de espín.

		E-FM (eV/at.)	E-NM (eV/at.)	$\Delta E_{\text{FM-NM}}$ (eV/at.)
FM	5C-Term-Fe	-6.56	-6.35	-0.22
	5C-Term-Rh	-6.52	-6.36	-0.16
	7C-Term-Fe	-6.75	-6.52	-0.23
	7C-Term-Rh	-6.72	-6.54	-0.18
	9C-Term-Fe	-6.89	-6.66	-0.23
	9C-Term-Rh	-6.86	-6.71	-0.15
		E-AFM (eV/at.)	E-NM (eV/at.)	$\Delta E_{\text{AFM-NM}}$ (eV/at.)
AFM	5C-Term-Fe	-6.57	-6.35	-0.22
	5C-Term-Rh	-6.51	-6.36	-0.14
	7C-Term-Fe	-6.71	-6.52	-0.19
	7C-Term-Rh	-6.71	-6.54	-0.17
	9C-Term-Fe	-6.89	-6.66	-0.23
	9C-Term-Rh	-6.86	-6.71	-0.15

5.4.3 Propiedades electrónicas

En esta sección, se estudian las estructuras electrónicas correspondientes a los sistemas bajo estudio. Se dibujan las DOS totales para las dos configuraciones magnéticas FM (figura 5.10) y AFM (figura 5.11). También se incluye las LDOS correspondientes a las bandas Fe-3d y Rh-4d para completar el análisis de los cambios observados en las propiedades magnéticas de este sistema (figuras 5.11 (c) y (d), respectivamente). Las propiedades electrónicas en el nivel de Fermi desempeñan un papel esencial en la comprensión de las propiedades magnéticas de los materiales. La forma cualitativa de las curvas de DOS para las configuraciones FM es similar en las tres configuraciones con la fuerte presencia de estados de Fe a aproximadamente 1 eV por encima del nivel de Fermi. Se observa un valor grande en la DOS correspondiente al espín *down* en comparación con la componente de espín *up* en el nivel de Fermi, lo que implica que todas las estructuras exhiben propiedades ferromagnéticas. Una forma de

cuantificar esta diferencia es mediante la evaluación de la polarización de espín en el nivel de Fermi. Los valores de las polarizaciones de espín son negativos en los seis sistemas estudiados: -0.24 (5 C), -0.65 (7 C), -0.79 (9 C) para los films terminados en Rh y -0.90 (5 C), -0.72 (7 C), -0.76 (9 C) para los films terminados en Fe. La mayor diferencia en el valor de P , dependiendo de si termina en Fe o Rh, se observa en el film más delgado. Sin embargo, a medida que los films crecen, los valores de P se van igualando. Se han informado comportamientos similares tanto teórica como experimentalmente por Pressaco y col. [18].

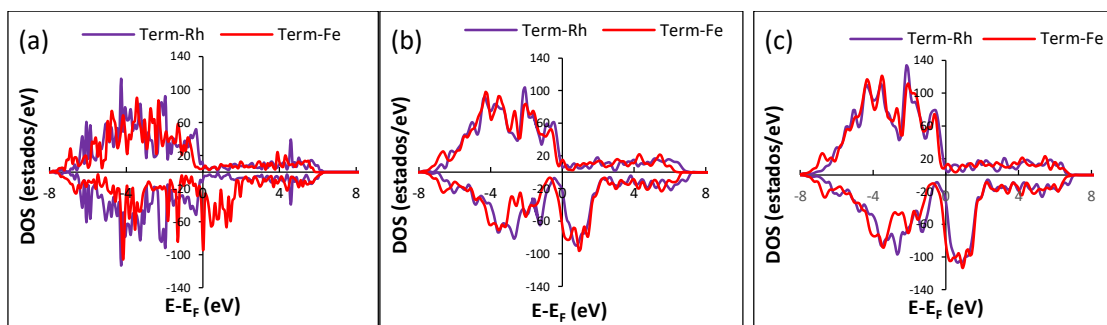


Figura 5.10: Dos totales para los films FM de 5, 7 y 9 capas terminadas en Fe y Rh.

Comparando las curvas DOS para los films AFM de 5 C y 7 C, hay un pequeño cambio de las curvas de los sistemas terminados en Rh hacia energías más bajas, con respecto a las curvas de los sistemas terminados en Fe. En contraste, para los sistemas de 9 C, esta diferencia no se percibe. Sin embargo, hay otras características importantes para mencionar. Si se centra el análisis de las curvas AFM para sistemas de 9 C para analizar el comportamiento diferente observado en películas terminadas en Fe con respecto a las terminadas en Rh, la primera observación que debe hacerse es que, aunque se realiza el cálculo estableciendo una configuración antiferromagnética, en la figura 5.11(d) se observa una asimetría entre las curvas de espín *up* y *down* que no está presente en la figura 5.11(c). Si se mide la ocupación de los estados mayoritarios y minoritarios en ambos casos, se encuentra que hay diferencias notorias en los valores de ocupación en el nivel de Fermi. En el caso de la película terminada en Rh (9 C), la ocupación de ambos estados (*up* y *down*) es prácticamente idéntica y el valor de P es $4 \cdot 10^{-4}$. Por otro lado, si se analiza la misma diferencia para el caso de los films terminados en Fe, el valor de P es -0.08. Esto indicaría que esta estructura exhibe ferromagnetismo remanente. Estas figuras muestran que los componentes de espín-*up* y espín-*down* no

están distribuidos equitativamente con respecto a la energía. Los estados cercanos y por encima del nivel de Fermi se asignan principalmente a los de los átomos de Fe.

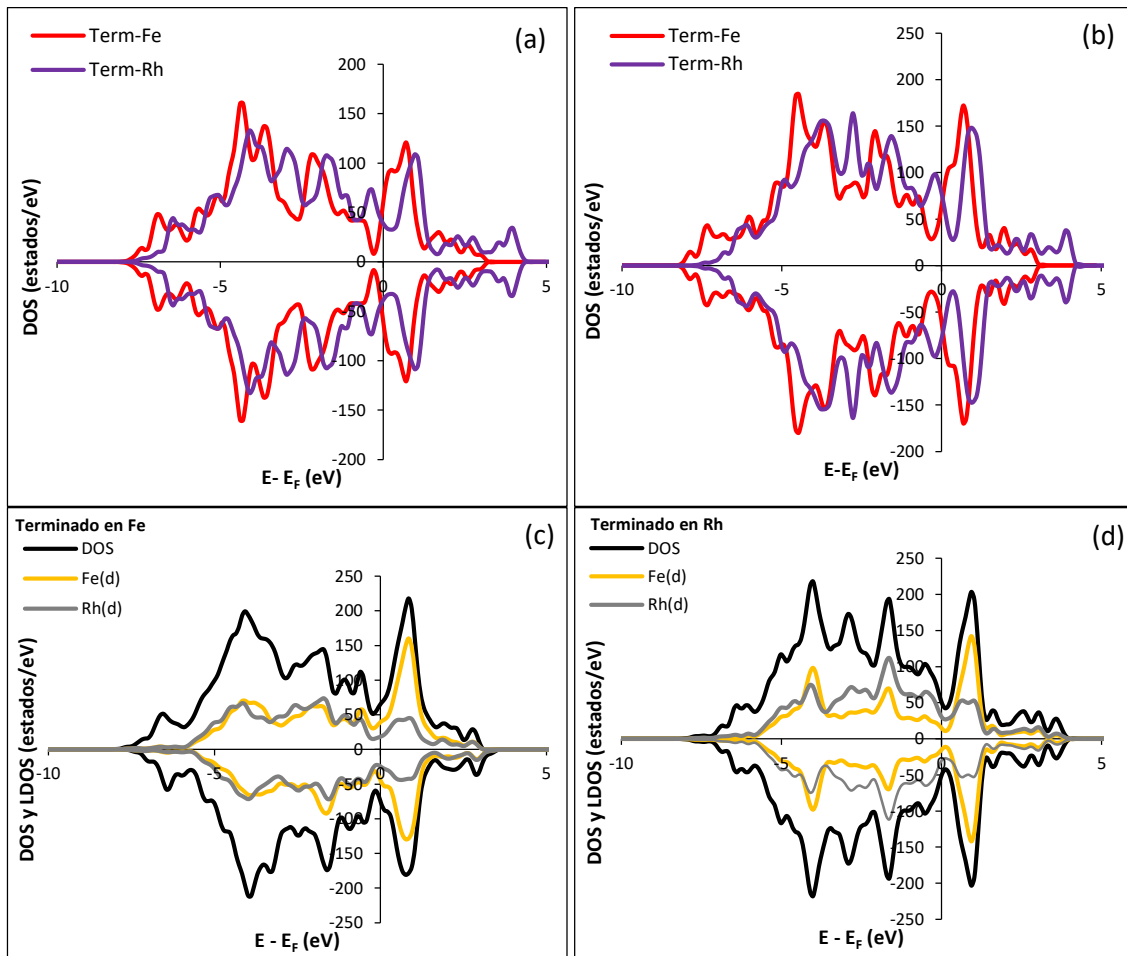


Figura 5.11: DOS total para los films AFM de 5 capas (a), 7 capas (b) terminadas en Fe y en Rh. (c) y (d) DOS total de los films de 9 capas AFM y LDOS correspondiente a Fe(d) y en gris Rh(d).

Para completar el análisis, se analiza la posibilidad de transferencia de carga entre el film y el sustrato. Primero se calculan las cargas de Bader [19]. Los valores de carga para todos los sistemas estudiados se resumen en las tablas 5.5 para FM y 5.6 para AFM. Las tablas muestran los valores de carga neta del sustrato (MgO) y el promedio de carga de cada especie del film (Fe y Rh). Se observa que en todos los sistemas los átomos de Fe están cargados positivamente, yendo desde un valor aproximado de $+0.6 e/\text{at. Fe}$ en el caso del film terminado en Rh a $+0.5 e/\text{at. Fe}$ para la película terminada en $-Fe$. En el caso del análisis de carga Bader para los átomos de Rh, los átomos de Rh disminuyen su carga negativa al pasar de un valor aproximado de $-0.5 e/\text{at. Rh}$ a $-0.7 e/\text{at. Rh}$ para el caso del film terminado en Fe. Para el sustrato (MgO),

la carga neta de Bader en el caso de la película terminada en $-Rh$, es mayor que la carga en el caso de la película terminada en $-Fe$.

Tabla 5.5: Cargas de Bader FM de todos los sistemas estudiados. El valor de carga del sustrato (MgO) corresponde a la suma de la carga de los 48 átomos que lo componen. Los valores de carga de los átomos de Fe y Rh corresponden al valor promedio, es decir, carga por átomo. Cada capa tiene un valor de carga neta, pero la tabla no muestra todos los detalles.

FM	Terminada en Fe			Terminada en Rh		
	5 C	7 C	9 C	5 C	7 C	9 C
$Q_{\text{neto}} (e)$						
MgO	0.493	2.461	0.433	1.180	1.237	1.174
Fe por átomo	0.457	0.491	0.513	0.663	0.630	0.629
Rh por átomo	-0.716	-0.674	-0.655	-0.491	-0.511	-0.532

Tabla 5.6: Cargas de Bader AFM de todos los sistemas estudiados.

AFM	Terminada en Fe			Terminada en Rh		
	5 C	7 C	9 C	5 C	7 C	9 C
$Q_{\text{neto}} (e)$						
MgO	0.540	0.589	0.645	1.298	1.351	1.289
Fe por átomo	0.496	0.460	0.396	0.664	0.638	0.636
Rh por átomo	-0.715	-0.639	-0.515	-0.497	-0.521	-0.541

Con el objetivo de completar la visualización del efecto de transferencia local de carga observada en la interacción metal-superficie, se realizaron las correspondientes diferencias de las densidades de carga (figura 5.12) limitándose a 7 y 9 capas de los sistemas AFM terminados en Rh (a y c) y en Fe (b y d). El valor correspondiente de nivel es $0.005 \text{ eV}/\text{Å}^3$.

Nuevamente, las diferencias más marcadas se encuentran en los sistemas que se muestran en la figura 5.12 (b) y (d). Se observa que en el caso de 7 capas la interacción con el sustrato es mayor (de acuerdo con una mayor energía de adhesión) que con la capa de átomos de Rh que se encuentra en la parte superior, mientras que en el caso de 9 capas hay una mayor interacción entre las capas atómicas del film (menor energía de adhesión), una situación que no se reconoce en los films terminados en Rh.

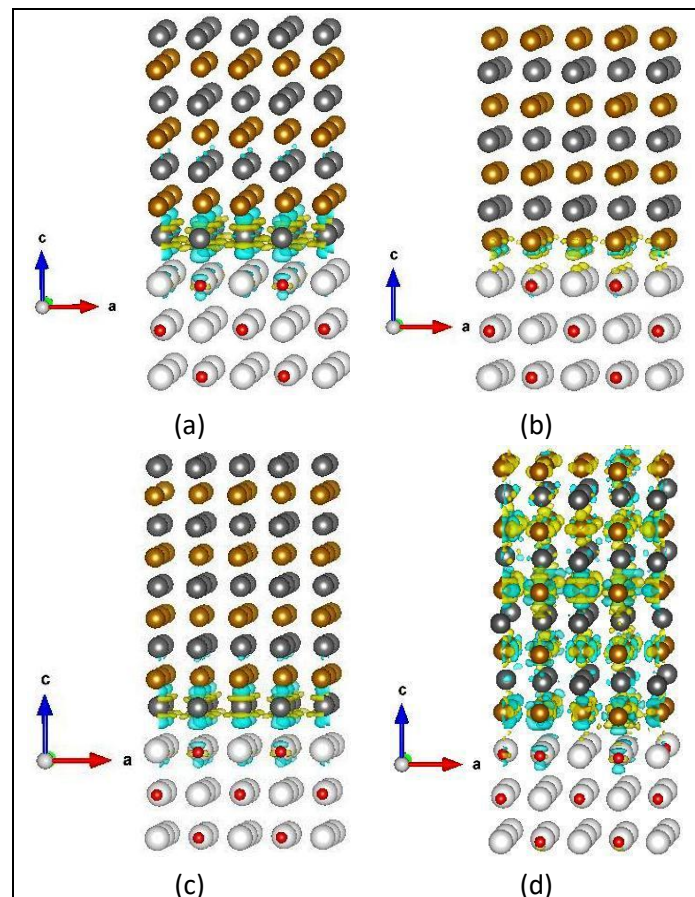


Figura 5.12: Diferencias de densidades de carga en films AFM de 7 y 9 capas, terminadas en Rh (a) y (c) y terminadas en Fe (b) y (d), para visualizar la diferencia de los efectos del soporte MgO en la estructura electrónica del film. Referencia de colores: átomos de Rh en gris, átomos de Fe en dorado, átomos de O en rojo y átomos de Mg en blanco.

5.5 Conclusiones

Con el fin de mejorar el conocimiento de las propiedades de los sistemas bimetálicos, se han realizado cálculos teóricos. Entre los principales objetivos propuestos en este capítulo se puede concluir que los resultados obtenidos están influenciados principalmente por la terminación de la superficie (-Rh o -Fe). Es por eso que las principales conclusiones se pueden resumir en los siguientes ítems dependiendo de la terminación:

Terminadas en Rh:

Con respecto al porcentaje de relajación fuera del plano para el acoplamiento AFM, se observan valores más bajos en comparación que los obtenidos para el acoplamiento FM. Los porcentajes más altos corresponden a la capa en contacto con el sustrato (Rh) y la última capa subsuperficial de Fe; este comportamiento se mantiene para los tres espesores (6 Å, 9 Å y 12 Å).

Con respecto a las propiedades magnéticas, en los tres sistemas presentados de capas alternas de Rh/Fe, la tendencia de los valores de momentos magnéticos para el acoplamiento FM se mantiene en alrededor de $3.2 \mu_B/\text{at}$ para el caso de Fe y $1.0 \mu_B/\text{at}$ para el caso de Rh. Para el acoplamiento AFM la diferencia más notable es la cancelación de los momentos magnéticos de Rh. Los valores de momento magnético de los átomos de Fe están alrededor de $\pm 3.1 \mu_B/\text{at}$ para los tres sistemas. Sin embargo, si consideramos el momento magnético neto por capa, también la capa de Fe da cero.

La energía de adhesión tiende a un valor promedio del orden de 1.5 J/m^2 ; por otro lado, el acoplamiento AFM facilita el despegue en comparación con el acoplamiento FM. Además, con respecto a la diferencia entre los resultados FM y AFM para espesores diferentes, los porcentajes son ligeramente más bajos para los films terminados en Rh.

Con respecto a la relación c'/a' , se observa que los films terminados en Rh mantienen una estructura cúbica (tipo B2) independiente del grosor del film o la configuración magnética.

Terminados en Fe:

Con respecto al porcentaje de relajación fuera del plano, dependen del grosor del film y del acoplamiento magnético. La primera capa de Fe que está en contacto con el sustrato tiende a separarse en un porcentaje menor que en el caso de las terminadas en Rh, que es mayor en el caso del acoplamiento AFM ($9 \text{ C} > 5 \text{ C} > 7 \text{ C}$) que en el FM ($5 \text{ C} > 7 \text{ C} > 9 \text{ C}$). A medida que la película crece (9 Å), las relajaciones son prácticamente dobles que las correspondientes a los casos de películas terminadas en Rh. En particular,

las capas de Rh alejadas del sustrato son las que más relajan. Se observa una tendencia similar para la película de 12 Å, a diferencia de la primera capa de Rh, que tiene el porcentaje de relajación más bajo (0.2%) y está ligeramente más cerca de la capa de Fe, el resto de las capas se relajan.

Los resultados correspondientes al acoplamiento AFM son los que más se diferencian del resto de los casos estudiados. En el caso de las películas de 6 Å, la principal diferencia con el acoplamiento FM es la cancelación del momento magnético de los átomos Rh. Sin embargo, los átomos de Fe mantienen su $\pm 3 \mu_B/\text{at}$. A medida que el film crece, los valores del momento magnético para el Rh están entre 0.1 y 0.2 μ_B/at . La situación es diferente para los átomos de Fe. En particular, en el sistema de 9 Å, los átomos de Fe en contacto con el sustrato experimentan la menor relajación y sus momentos magnéticos son paralelos e iguales a $-1 \mu_B/\text{at}$. Los átomos de Fe de las otras capas recuperaron sus valores de $\pm 3 \mu_B/\text{at}$. El comportamiento del film de 12 Å es diferente; los átomos de Rh adquieren magnetización, del orden de una décima parte de μ_B/at , en orden creciente a medida que se acercan a la superficie libre. La presencia de ferromagnetismo residual en las interfaces de las películas delgadas de FeRh depositadas en MgO (001) también se ha observado experimentalmente Fan y col. [20].

En particular, los sistemas con el valor más alto de energía de adhesión coinciden con aquellos con el mayor porcentaje de relajación en relación con la primera capa de la película en contacto con el sustrato. Por otro lado, el sistema 7 C (AFM) es el único con un valor de energía de adhesión negativo (-0.4 J/m^2) y el porcentaje de relajación más bajo (0.45%). Al analizar en particular la configuración de espín de ambos sistemas, se observa que, en el caso del film de 9 C, la capa de Fe en contacto con el sustrato experimenta un cambio de espín en algunos de los átomos que deberían tener espín *up*. Una situación diferente es la del caso de 7 C cuya capa interfacial de Fe tiene una configuración de espín *down* (ferromagnetismo remanente) y no se alterna, como en el caso de 5 C.

Con respecto al análisis de las isosuperficies, las diferencias más marcadas se encuentran en los sistemas terminados en Fe. Se observa que en el caso de 9 Å, la interacción con el sustrato es mayor que con la capa de átomos de Rh que se encuentra

en la parte superior (en buen acuerdo con una mayor energía de adhesión), mientras que en el caso de 12 Å hay una mayor interacción entre las capas atómicas del film (menor energía de adhesión), una situación que no se reconoce en los films terminados en Rh.

En contraste con los films terminadas en Rh, los terminados en Fe tienden a tener una estructura tetragonal centrada (*bct*), que se acentúa en los casos AFM.

5.6 Referencias

- [1] J. Gao, K. Kempa, M. Giersig, E.M. Akinoglu, B. Han, R. Li, Physics of transparent conductors, *Adv. Phys.* 65 (2016) 553–617.
doi:10.1080/00018732.2016.1226804.
- [2] M. Methfessel, A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 3616–3621.
doi:10.1103/PhysRevB.40.3616.
- [3] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takéuchi, X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms, *Proc. Japan Acad. Ser. B Phys. Biol. Sci.* 55 (2008) 43–48. doi:10.2183/pjab.55.43.
- [4] A. Ceballos, Z. Chen, O. Schneider, C. Bordel, L.W. Wang, F. Hellman, Effect of strain and thickness on the transition temperature of epitaxial FeRh thin-films, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017). doi:10.1063/1.4997901.
- [5] A. Tekiel, S. Fostner, J. Topple, Y. Miyahara, P. Grütter, Reactive growth of MgO overlayers on Fe(0 0 1) surfaces studied by low-energy electron diffraction and atomic force microscopy, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 247–252.
doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.024.
- [6] T. Sakhraoui, M. Debbichi, L. Debbichi, M. Said, M. Alouani, First-principles investigations of electronic and magnetic properties of the FeRh/MgO (001) interface, *J. Alloys Compd.* 700 (2017) 191–197.

- doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.054.
- [7] G. Shirane, R. Nathans, C.W. Chen, Magnetic moments and unpaired spin densities in the Fe-Rh alloys, *Phys. Rev.* 134 (1964).
doi:10.1103/PhysRev.134.A1547.
- [8] F. Bertaut, F. de Bergevin, G. Rault, Etude par diffraction neutronique de Fe_{0.47}Rh_{0.53}, *C. R. Acad. Sci. París.* 256 (1963) 1988–1991.
- [9] G. Zheng, S.H. Ke, M. Miao, J. Kim, R. Ramesh, N. Kioussis, Epitaxial strain controlled magnetocrystalline anisotropy in ultrathin FeRh/MgO bilayers, *AIP Adv.* 7 (2017) 0–5. doi:10.1063/1.4974059.
- [10] D. Odkhuu, Role of the Interfacial Rh-layer on Robust Ferromagnetism and Large Perpendicular Magnetic Anisotropy of FeRh Films on MgO(0 0 1), *J. Magn. Magn. Mater.* 476 (2019) 487–496. doi:10.1016/j.jmmm.2019.01.017.
- [11] H. Kumar, D.R. Cornejo, S.L. Morelhao, S. Kycia, I.M. Montellano, N.R. Álvarez, G. Alejandro, A. Butera, Strain effects on the magnetic order of epitaxial FeRh thin films, *J. Appl. Phys.* 124 (2018). doi:10.1063/1.5020160.
- [12] C. Bordel, J. Juraszek, D.W. Cooke, C. Baldasseroni, S. Mankovsky, J. Minár, H. Ebert, S. Moyerman, E.E. Fullerton, F. Hellman, Fe spin reorientation across the metamagnetic transition in strained FeRh thin films, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.117201.
- [13] C.W. Barton, T.A. Ostler, D. Huskisson, C.J. Kinane, S.J. Haigh, G. Hrkac, T. Thomson, Substrate Induced Strain Field in FeRh Epilayers Grown on Single Crystal MgO (001) Substrates, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–9. doi:10.1038/srep44397.
- [14] G.C. Han, J.J. Qiu, Q.J. Yap, P. Luo, D.E. Laughlin, J.G. Zhu, T. Kanbe, T. Shige, Magnetic stability of ultrathin FeRh films, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 3–6.
doi:10.1063/1.4794980.
- [15] R. Witte, R. Kruk, M.E. Gruner, R.A. Brand, D. Wang, S. Schlabach, A. Beck, V. Provenzano, R. Pentcheva, H. Wende, H. Hahn, Tailoring magnetic frustration in strained epitaxial FeRh films, *Phys. Rev. B.* 93 (2016) 1–9.
doi:10.1103/PhysRevB.93.104416.

- [16] I. Opahle, K. Koepernik, U. Nitzsche, M. Richter, Jahn-Teller-like origin of the tetragonal distortion in disordered Fe-Pd magnetic shape memory alloys, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 10–13. doi:10.1063/1.3086878.
- [17] M.W. Finnis, *The Theory of Metal - Ceramic interfaces*, *J. Phys. Condens. Matter.* 8 (1996) 5811–5836. doi:10.1016/b978-0-08-016617-9.50011-4.
- [18] F. Pressacco, V. Uhlíř, M. Gatti, A. Nicolaou, A. Bendounan, J.A. Arregi, S.K.K. Patel, E.E. Fullerton, D. Krizmancic, F. Sirotti, Laser induced phase transition in epitaxial FeRh layers studied by pump-probe valence band photoemission, *Struct. Dyn.* 5 (2018). doi:10.1063/1.5027809.
- [19] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [20] R. Fan, C.J. Kinane, T.R. Charlton, R. Dorner, M. Ali, M.A. De Vries, R.M.D. Brydson, C.H. Marrows, B.J. Hickey, D.A. Arena, B.K. Tanner, G. Nisbet, S. Langridge, Ferromagnetism at the interfaces of antiferromagnetic FeRh epilayers, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.82.184418.

6. Conclusiones generales

En esta tesis se han estudiado las propiedades estructurales, energéticas, termodinámicas y magnéticas de la aleación FeRh utilizando cálculos de primeros principios. Se comenzó con el caso del FeRh *bulk* y luego se procedió al estudio de las superficies aisladas (en tres direcciones cristalográficas diferentes) y luego soportadas en epitaxis sobre el óxido MgO(001).

En el caso del *bulk*, los resultados estructurales y magnéticos obtenidos para la fase FM concuerdan con otros valores experimentales y teóricos. En particular se observa un tamaño de celda más grande, que induce la estabilización de la fase ferromagnética y valores de momentos magnéticos calculados de aproximadamente $3 \mu_B$ y $1 \mu_B$ para los átomos de Fe y Rh respectivamente.

Con respecto a la fase AFM, se probaron posibles disposiciones magnéticas y la estabilidad de los sistemas se corroboró con DM. Las configuraciones ortorrómbicas (C y D) resultan ser más estables energéticamente, resolviendo las inestabilidades observadas en las estructuras de bandas de fonones de la estructura cúbica correspondiente.

La transición metamagnética del estado AFM al FM está acompañada por un aumento del 2.4% en el volumen de la celda, de un 9.6% en el momento magnético de espín del Fe y lo más importante, de la aparición del momento magnético del Rh. Esto es el resultado de la fuerte covalencia entre él y los estados de espín polarizados de los átomos de Fe, que se reflejan en la fuerte hibridación observada en las densidades de estados locales. Por otro lado, la cancelación del momento magnético del Rh en el estado AFM se explica por la influencia de las dos subredes de Fe con momentos magnéticos opuestos.

Las propiedades térmicas del sistema se obtuvieron a partir de las frecuencias fonónicas. En particular se analizó el calor específico y la entropía por los cambios observados en la transición de fase. En este sistema, además de las principales contribuciones al calor específico como son la fonónica y la electrónica, se pudo evaluar

la magnética. Con respecto a la contribución electrónica se verificó la tendencia de que el coeficiente de Sommerfeld $\gamma_{AFM} < \gamma_{FM}$ y se corroboró con el número de estados al nivel de Fermi. Esta variación puede explicar la contribución de los electrones al cambio en la entropía de la muestra cuando se produce la transición de fase de acuerdo con lo presentado en el capítulo III. Con respecto a la contribución magnética, una forma de estimarla es a partir del calor específico para el caso no magnético y comparándolos. A partir de la diferencia entre ambos, el calor específico para las fases FM y NM, se puede mencionar que por debajo de 50K, el calor específico para el caso NM es mayor y comienza a disminuir, observando el aumento del calor específico de la fase FM que alcanza aproximadamente 8 J/molK. Entre 50 y 100 K se observa un comportamiento que obedece a la ley de las ondas de espín de $T^{3/2}$. Se pudo corroborar además que la transición de primer orden AFM-FM implica un cambio de entropía (ΔS) alrededor de 12 J/kgK.

También se calcularon las propiedades termoeléctricas (TEP) de la aleación de FeRh para las fases FM y AFM. La magnitud del coeficiente Seebeck aumenta con la temperatura a cierto potencial químico. Si bien la magnitud de la conductividad eléctrica no presenta cambios significativos con la temperatura en los valores seleccionados, la conductividad térmica si aumenta con la misma. Otra consecuencia de la transición metamagnética es la caída de la resistividad ρ en la fase FM en comparación con el estado AFM.

Basado en los resultados obtenidos usando simulaciones de dinámica molecular en las configuraciones AFM estables y los resultados de cambios de entropía, la configuración B (conocida en la literatura como tipo I) podría identificarse como la más favorable para lograr la transición de fase metamagnética.

En el caso de los films ultradelgados FeRh las conclusiones difieren dependiendo de la dirección de crecimiento. Con respecto a la energía superficial, puede observarse que los valores siguen la relación $\sigma_{001} < \sigma_{110} < \sigma_{111}$ donde en líneas generales los valores crecen con el incremento del espesor, las superficies terminadas en Rh también tienen valores mayores con respecto a los terminados en Fe. En lo que respecta a la estabilidad, las superficies (001) y (110) tienen valores similares de energía/átomo y se ven

favorecidas con respecto a la (111). En relación al estudio de la relajación de las superficies en la dirección normal al film se analizaron cuatro casos por superficie, es decir, si terminaba en Fe o en Rh y si era FM o AFM. De los doce casos estudiados se podría concluir que en la superficie FeRh(111) se observa prácticamente contracciones entre las capas independientemente de la terminación y la configuración magnética. Las otras dos superficies, FeRh(001) y FeRh(110) se comportan similarmente con relajaciones en casi todas las combinaciones excepto para las terminadas en Rh, FM.

Con respecto a la evaluación de la energía de anisotropía magnetocristalina (MAE) sólo se pudo evaluar el caso de films aislados y el de menor espesor (5C). De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que las energías de anisotropía resultan favorables para una magnetización perpendicular al plano del film, excepto para el sistema terminado en Rh AFM, donde se favorece una MAE en el plano xy. Esto puede deberse a que es el único caso donde el momento magnético de espín presenta proyecciones en ambas direcciones x e y.

Para finalizar se presentan las conclusiones de los films soportados FeRh/MgO(001) Entre los principales resultados se puede concluir que los mismos están influenciados principalmente por la terminación de la superficie (-Rh o -Fe). Con respecto a la relajación la misma se observa en los cuatro casos estudiados. En lo que refiere a los resultados de la energía de adhesión, el acoplamiento AFM facilita el despegue en comparación con el acoplamiento FM. Y con respecto a la terminación, las de Fe son levemente mayores que las terminadas en Rh independientemente del espesor del film y de la fase magnética.

En resumen y en función de todo lo analizado se podría decir que los films terminados en Rh presentan en la mayoría de los casos comportamientos inestables y hasta impredecibles dependiendo de la cantidad de capas. Esto hace pensar que el Rh es importante en la mejora de algunas propiedades, pero cuando el número de capas es menor a las del Fe. Es decir, dependerá del interés específico de una aplicación que construcción de films hacer.

7. Producción

7.1 Trabajos publicados resultado del trabajo de tesis

Artículos con referato

***Ab initio study of FeRh alloy properties**

M. Julia Jiménez, Ana B. Schvval, Gabriela F. Cabeza
Computational Materials Science, Volume 172, 1 February 2020, 109385
<https://doi.org/10.1016/j.commat.2019.109385>

***Ab initio study of FeRh multilayers supported on MgO(001)**

M. Julia Jiménez, Alejandro Butera, Gabriela F. Cabeza
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 502, 15 May 2020, 166488
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166488>

*** Thickness dependence of the magnetoelectric coupling in Fe₈₉Ga₁₁ thin films deposited on PMN-PT single crystals**

M. Julia Jiménez, G. F. Cabeza, J. E. Gómez, D. Velázquez Rodríguez, L. Leiva, J. Milano, A. Butera
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 501, 1 May 2020, 166361
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166361>

7.2 Proceeding publicado con referato

Reunión Nacional de Sólidos. VII Reunión Nacional de Sólidos. Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur. “Estudio teórico de la aleación FeRh”. ISBN: 978-987-655-169-4.

7.3 Trabajos y resúmenes enviados a Congresos

1. VIII Encuentro Nacional – Primer Encuentro Binacional de Sólidos – Montevideo, Uruguay (noviembre 2019). “Estudio teórico de las propiedades físicas de la aleación FeRh: la transición antiferromagnética a ferromagnética” Gabriela F. Cabeza, M. Julia Jiménez.
2. VIII Encuentro Nacional – Primer Encuentro Binacional de Sólidos – Montevideo, Uruguay (noviembre 2019). “Estudio de la influencia del espesor del film en el acoplamiento magnetoelástico en films FeGa depositados sobre PMN-PT” María Julia Jiménez, Gabriela F. Cabeza, Javier E. Gómez, Alejandro Butera.
3. XIX Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados – Nano 2019. Buenos Aires, Argentina (junio 2019). “Thickness dependence of the magnetoelectric coupling in FeGa thin films deposited on PMN-PT single crystals” María Julia Jiménez, Javier E. Gómez, Daniel Velázquez Rodríguez, Livio Leiva, Julián Milano, Alejandro Butera.

4. VIII Encuentro de Física y Química de Superficies. San Luis, Argentina (octubre 2018). **“Efecto del soporte en las propiedades estructurales y magnéticas de films delgados FeRh/MgO”**. Jiménez M. J, Schvval A.B., Cabeza G. F.
5. VI San Luis Conference on Surfaces, Interfaces and Catalysis. Santa Fe, Argentina (junio 2018). **“Effect of support on structural and magnetic properties of thin FeRh/MgO films”**. M.J. Jiménez, G. F. Cabeza.
6. VII Encuentro de Físicoquímica de superficies. IFIS- Litoral, Santa Fe, Argentina (octubre 2016). **“Estudio ab-initio de los efectos superficiales estructurales en las propiedades electrónicas y magnéticas de películas delgadas de FeRh”**. M.J. Jiménez, G. F. Cabeza.
7. 101 Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina - AFA 2016. - San Miguel de Tucumán, Argentina (octubre 2016). **“Estudio teórico de nano-aleaciones binarias Fe₂Rh₂”**. M.J. Jiménez, G. F. Cabeza.
8. XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina (mayo 2016). **“Propiedades magnéticas intrínsecas de nano-aleaciones binarias Fe_mRh_n (m + n = 4). Investigación teórica basada en primeros principios”**. M.J. Jiménez, G. F. Cabeza.
9. VI Reunión Nacional Sólidos 2015. Universidad Nacional de La Plata - Buenos Aires, (noviembre 2015). **“Estudio teórico de las estructuras y propiedades de materiales magnéticos del tipo Fe-Rh de interés en tecnologías de la información”**. G. F. Cabeza, M.J. Jiménez.
10. 100 Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina - AFA 2015. - Villa de Merlo - San Luis (septiembre 2015). **“Estudio teórico de las estructuras y propiedades de materiales magnéticos del tipo Fe-Rh de interés en tecnologías de la información”**. G. F. Cabeza, M.J. Jiménez.
11. VIII Jornadas Abiertas de Física. Bahía Blanca. Buenos Aires (noviembre 2015). **“Estudio teórico de las estructuras y propiedades de materiales magnéticos del tipo Fe-Rh de interés en tecnologías de la información”**. G. F. Cabeza, M.J. Jiménez.

7.4 Pasantía

Programa de Pasantías Rentadas en Centros de Investigación destinada a jóvenes docentes de la Universidad Nacional del Sur. Centro de investigación: Laboratorio de Resonancias Magnéticas, Gerencia de Física, Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche. Director asignado: Dr. Alejandro Butera. CONICET-CNEA. Expte: 3545/17. Periodo de pasantía. Agosto a diciembre de 2018.