

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

CICESE © 2023, Todos los Derechos Reservados, CICESE

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California



Maestría en Ciencias en Nanociencias

Análisis a escala atómica de interfases magnéticas con aplicaciones en espintrónica

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Rocio González Díaz

Ensenada, Baja California, México

2023

Tesis defendida por

Rocio González Díaz

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez
Director de tesis

Dra. Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda

Dr. Carlos Alberto Brizuela Rodríguez

Dr. Jesús Alberto Maytorena Córdova



Dr. José Manuel Romo Herrera
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta Rocio González Díaz como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Análisis a escala atómica de interfases magnéticas con aplicaciones en espintrónica

Resumen aprobado por:

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez
Director de tesis

La espintrónica es un área de la nanociencia que tiene por cometido el estudio y manipulación del espín de los electrones para el desarrollo y mejoramiento de dispositivos electrónicos. De manera particular, se ha orientado a la búsqueda de materiales para la fabricación de memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAM), diseñadas a partir de uniones túnel magnéticas (MTJ). Dichas uniones son heteroestructuras construidas a partir de un material aislante en cuya capa superior e inferior se dispone un compuesto ferromagnético. Una de las características de estos dispositivos es que presentan una anisotropía magnética perpendicular (PMA) y un efecto de torque por transferencia de espín (STT). Recientemente, un estudio experimental señala que la heteroestructura $B_2\text{-CoAl/L}_{10}\text{-MnAl}$ es un candidato idóneo para la fabricación de MRAM, pues presenta PMA y STT. Sin embargo, en el trabajo experimental no se reporta un análisis de la estabilidad termodinámica de la heteroestructura. Dicho lo anterior, en este trabajo se hizo un estudio de la estabilidad termodinámica y estructural de $B_2\text{-CoAl/L}_{10}\text{-MnAl}$ usando la teoría del funcional de la densidad (DFT). Se propusieron diferentes modelos de interfaz CoAl/MnAl y se determinó a través de un análisis energético cuál es la interfaz más estable. Los resultados obtenidos indican que la interfaz más estable sucede entre la última capa de Al del CoAl y la primera capa de Mn del MnAl. Además, se comprobó un efecto PMA en la heteroestructura $B_2\text{-CoAl/L}_{10}\text{-MnAl}$ y se determinó que este comportamiento se origina esencialmente debido a la naturaleza ferromagnética de MnAl, pues CoAl no presenta características ferromagnéticas.

Palabras clave: simulaciones computacionales, interfases magnéticas, estabilidad termodinámica

Abstract of the thesis presented by Rocio González Díaz as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Atomic scale analysis of magnetic interfases with spintronics applications

Abstract approved by:

PhD Jonathan Guerrero Sánchez
Thesis Director

Spintronics is nanoscience area whose aim is the study and manipulation of electrons spin to development and improvement of electronic devices. In a particular way, the spintronics has focused to search of new materials to fabrication of magnetic random-access memory (MRAM), which are designed from devices call magnetic tunnel junctions (MTJ). This devices are heterostructures built from an insulating material with a ferromagnetic compound on top and bottom layers and characterized by the perpendicular magnetic anisotropy and spin-transfer torque (STT) effects present on it. Recently, an experimental study indicates the B_2 -CoAl/ L_{10} -MnAl heterostructure is a suitable candidate for the fabrication of MRAM based on MTJ devices. Nevertheless, the thermodynamic stability of the heterostructure is not reported in the experimental work. Therefore, in this work a study of the thermodynamic and structural stability of B_2 -CoAl/ L_{10} -MnAl was performed using density functional theory (DFT). Different CoAl/MnAl interface models were proposed and the most stable interface was determined by an energy analysis. The results obtained, indicate that the most stable interface occurs between the last Al layer of CoAl and the first Mn layer of MnAl. In addition, a PMA effect in the B_2 -CoAl/ L_{10} -MnAl heterostructure was demonstrated and it was determined that this behaviour is essentially due to the ferromagnetic nature of MnAl, since CoAl does not present ferromagnetic characteristics.

Keywords: computational simulation, magnetic interfaces, termodinamic stability

Dedicatoria

A mi familia.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología por el espacio y la infraestructura brindada para mi formación y desarrollo profesional.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría. A los proyectos IG101124, IA100822, IA100624 y IN101523 de DGAPA-UNAM por la financiación parcial en el desarrollo de este trabajo. Al laboratorio de súper cómputo DGCTIC-UNAM, por los recursos brindados a través de los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-150, LANCAD-UNAM-DGTIC-368 y LANCAD-UNAM-DGTIC-422, para la realización de los cálculos que conforman este trabajo. Agradezco también los recursos computacionales, la experiencia técnica y el soporte brindando por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, miembro de la red nacional de laboratorios de CONAHCYT. Asimismo, agradezco al proyecto TKII-JGSA001 del centro de súper cómputo HUBAT KAAL IPICYT por los recursos computacionales proporcionados. Finalmente, agradezco a E. Murillo, Aldo Rodríguez-Guerrero y Eloisa Aparicio por sus valiosos comentarios y apoyo técnico.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	x
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Antecedentes	3
1.2. Hipótesis	6
1.3. Objetivos	6
1.3.1. Objetivo general	6
1.3.2. Objetivos específicos	7
Capítulo 2. Marco teórico	
2.1. Introducción a la teoría del funcional de la densidad	8
2.1.1. Ecuación de Schrödinger	8
2.1.2. Método variacional	10
2.1.3. Aproximación de Hartree-Fock	11
2.1.4. Teoría del funcional de la densidad	14
2.1.4.1. Densidad electrónica	15
2.1.4.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn	15
2.1.5. Método de Kohn-Sham	17
2.1.6. Aproximación al potencial de intercambio y correlación	19
2.1.6.1. Aproximación de la densidad local	20
2.1.6.2. Aproximación de gradiente generalizado	21
2.1.7. Pseudopotenciales	22
2.1.7.1. Método PAW	24
2.1.8. Cálculos de convergencia	25
2.1.8.1. Energía de corte	25
2.1.8.2. Puntos K	27
2.2. Fenómenos físicos involucrados en materiales MTJ	28
2.2.1. Acoplamiento espín-orbita	28
2.2.2. Anisotropía magnética perpendicular	30
2.2.3. Efecto de torque por transferencia de espín	32
2.2.4. Formalismos para el análisis de la estabilidad termodinámica	34
2.2.4.1. Formalismo de energía de formación de superficie	34
2.2.4.2. Formalismo de energía de formación de interfase	36
Capítulo 3. Metodología científica	
3.1. Relajación de estructuras en superficie y volumen	38
3.2. Estabilidad termodinámica de las diferentes terminaciones CoAl y MnAl	42

3.3.	Modelos propuestos para el estudio de la interfaz CoAl/MnAl	43
3.4.	Estabilidad termodinámica de la interfaz CoAl/MnAl	45
3.5.	Cálculo de la energía magnética anisotrópica	45
Capítulo 4.	Resultados	
4.1.	Análisis estructural	47
4.2.	Terminación más estable de la superficie CoAl y MnAl	48
4.3.	Interfaz más estable entre CoAl y MnAl	50
4.4.	Análisis de la anisotropía magnética perpendicular	53
Capítulo 5.	Conclusiones	
Literatura citada		56

Lista de figuras

Figura	Página
1. Diagrama de la heteroestructura CoAl/MnAl fabricada experimentalmente en el trabajo de Takeuchi et al., 2022.	5
2. La línea continua corresponde a la función de onda electrónica y su respectivo potencial. La línea discontinua indica la función de onda aproximada, así como su pseudopotencial. Imagen tomada de Payne et al. (1992).	23
3. Del lado izquierdo: movimiento de un electrón alrededor del núcleo en una órbita circular. Lado derecho: movimiento circular del núcleo alrededor del electrón, visto desde el sistema de referencia del electrón.	28
4. Dominios en un material ferromagnético	31
5. Alineamiento del espín de los electrones y su naturaleza magnética. La suma neta del momento magnético del material ferromagnético es diferente de cero, mientras que en el antiferromagnético todos los electrones se encuentran apareados, de modo que no hay un momento magnético resultante. En el caso del material ferrimagnético, existe un momento magnético total pequeño, ya que el espín de los electrones se orientan en direcciones opuestas pero con diferente magnitud.	31
6. Efecto de torca por transferencia de espín.	33
7. Celda unitaria de: (a) Mn, (b) Al y (c) Co. Cada celda unitaria consiste en 58, 4 y 4 átomos, respectivamente. Las posiciones y color de las esferas indican el tipo y la posición de cada átomo en la celda unitaria. La construcción de las celdas se realizó a través del uso del software libre VESTA (Momma and Izumi, 2008).	39
8. (a) Celda unitaria de L_{10} -MnAl que contiene dos átomos de Al y dos átomos de Mn. (b) Celda unitaria de B_2 -CoAl después de una rotación de ejes. La estructura contiene dos átomos de Al y dos átomos de Co.	40
9. Rotación de 45° de los ejes a y b de CoAl que da origen a los ejes a' y b' , respectivamente. Vista superior.	40
10. Vista superior del cambio de celda unitaria bajo una rotación de ejes de 45° . (a) celda unitaria respecto a los ejes originales. (b) celda unitaria generada a partir de la rotación de ejes.	41
11. Estructura MnAl con dos diferentes terminaciones. El modelo (a) esta constituido por 7 capas de Mn y 8 de Al que se traducen en 14 átomos de Mn y 16 átomos de Al. Con parámetros de red $a, b=3.88 \text{ \AA}$ y $c=39.5 \text{ \AA}$. Para el caso del modelo (b), la celda contiene 7 capas de Mn y 6 capas de Al, con 14 átomos de Mn y 12 de Al. Con parámetros de red $a, b=3.88 \text{ \AA}$ y $c=36 \text{ \AA}$. En la parte superior e inferior de ambas celdas hay un espacio vacío de 7.5 \AA	41
12. Estructura CoAl con dos diferentes terminaciones. El modelo (a) esta constituido por 7 capas de Mn y 8 de Al que se traducen en 14 átomos de Mn y 16 átomos de Al. Con parámetros de red $a, b=4.03 \text{ \AA}$ y $c=34.96 \text{ \AA}$. Para el caso del modelo (b), la celda contiene 7 capas de Mn y 6 capas de Al, con 14 átomos de Mn y 12 de Al; con parámetros de red $a, b=4.03 \text{ \AA}$ y $c=32.11 \text{ \AA}$. En la parte superior e inferior de ambas celdas hay un espacio vacío de 7.5 \AA	42

Figura	Página
13. Posiciones de alta simetría del CoAl. (a) Vista lateral y (b) Vista superior.	43
14. Interfases propuestas de CoAl/MnAl. La nomenclatura TopAl-x y TopCo-x, con x=i, ii, iii y iv indican una interfaz Al-Al, Al-Mn, Co-Al y Co-Mn, respectivamente. De izquierda a derecha, el modelo Top-Al _i consiste en una interfaz Al-Al, en donde los átomos de Al del MnAl se posicionan sobre la última capa de átomos de Al del CoAl. En Top-Co _i los átomos de Al de la primera capa del MnAl se ubican sobre los átomos de Co del CoAl, y así sucesivamente. El recuadro negro en cada modelo, señala la interfaz CoAl/MnAl. . .	44
15. Las imágenes FFT (a) y (b) corresponden a la zona de MnAl y CoAl de (c). (e) y (f) corresponden a la zona de MnAl y CoAl de (d). Del lado izquierdo se presenta el modelo teórico de interfaz CoAl(100)/MnAl(100).	48
16. Gráfica de la energía de formación de superficie (σ) de: (a) terminación en Al (T-Al) y Co (T-Co) de CoAl. $\Delta\mu \leq \pm 1.41 \text{ eV}$. (b) terminación en Al y Mn (T-Mn) de MnAl. $\Delta\mu \leq \pm 0.53 \text{ eV}$	49
17. Planos de la energía de formación de interfaz de CoAl/MnAl	50
18. Proyección de los planos de energía de las diferentes interfases propuestas. Cada proyección corresponde a cuatro condiciones distintas de crecimiento. (a) MnAl rico en Al y pobre en Co, (b) MnAl rico en Co y pobre en Al, (c) CoAl rico en Mn pero pobre en Al y (d) CoAl rico en Al y pobre en Mn. La simbología de colores es la misma para las 4 gráficas.	52
19. Diagrama de fase CoAl/MnAl de las interfases más estables	53

Lista de tablas

Tabla		Página
1.	Parámetros usados para el cálculo de energías de cada las estructura.	39
2.	Puntos de alta simetría en coordenadas fraccionarias	43
3.	Número de átomos y parámetro de red c, de cada modelo de interfaz	45
4.	Parámetro de red encontrado a partir del proceso de relajación de las estructuras. *Datos experimentales obtenidos de Takeuchi et al. (2022). **Datos obtenidos Guerrero-Sánchez et al. (2015); Guerrero-Sánchez & Takeuchi (2018b)	47
5.	Energía de magnetización anisotrópica	53

Capítulo 1. Introducción

La física de la materia a una escala macroscópica es bien conocida; sin embargo, cuando la materia adopta un tamaño en la escala nanométrica ($1 \times 10^{-9} \text{m}$) presenta un comportamiento diferente. Debido a lo anterior, nace la nanociencia como disciplina que persigue el estudio de la materia a nivel de unos cuantos átomos y/o electrones, y que tiene por cometido la síntesis, caracterización y manipulación del comportamiento de la materia a escalas nanométricas.

Particularmente, el estudio de la física que describe el comportamiento de los electrones a una escala de unos cuantos nanómetros resulta de interés para su aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos. Sin embargo; en los últimos años, ha surgido una nueva área de estudio cuyo foco de atención se sitúa sobre una de las características intrínsecas del electrón: el espín. Esta área de estudio es conocida como *Espintrónica*.

Una de las razones que motivó el surgimiento de la espintrónica es el interés de aprovechar el momento angular intrínseco de los electrones para mejorar el almacenamiento y procesamiento de información, así como la disminución de los requerimientos energéticos de los dispositivos electrónicos (Ahn, 2020; Hirohata & Takanashi, 2014; Liu et al., 2019). Recibe el nombre de espintrónica debido a que involucra el uso del espín en la electrónica convencional.

El origen de esta área de estudio se remonta a los descubrimientos que tuvieron lugar entre 1970 y 1990. En 1971, P. Tedrow y R. Meservey dieron a conocer evidencia experimental del efecto túnel dependiente del espín (Tedrow & Meservey, 1971). Cuatro años después, M. Julliere, observó por primera vez la magnetorresistencia de efecto túnel (TMR, por sus siglas en inglés); fenómeno que se presentó mientras trabajaba con experimentos relacionados con Fe/GeO/Co (Julliere, 1975). Posteriormente, en 1988 tuvo lugar el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR, por sus siglas en inglés) (Baibich et al., 1988; Binasch et al., 1989), el cual dio inicio al estudio de la espintrónica. A lo largo de 10 años, la GMR fue empleada en el desarrollo de discos duros, de modo que en 2007 el premio nobel de física fue otorgado a Albert Fert y Peter Grünberg por sus trabajos relacionados con la GMR (Hirohata & Takanashi, 2014).

Diversos grupos de investigación han estudiado el desarrollo de dispositivos basados en espín para su aplicación en diferentes áreas del conocimiento. Por ejemplo, en el monitoreo de la señal eléctrica del cerebro para anticipar ataques epilépticos, para la vigilancia y seguimiento de tsunamis, así como en el control de la seguridad estructural de los puentes (Roy et al., 2011). De la misma forma, en robótica e ingeniería mecánica se ha investigado la fabricación de sensores de campo magnético y circuitos integrados

basados en transistores de espín (Sugahara & Nitta, 2010). Adicionalmente, se han realizado estudios orientados a la fabricación de memorias magnéticas de acceso aleatorio con torque de transferencia de espín (STT-MRAM, por sus siglas en inglés) basadas en uniones túnel magnéticas (MTJ), a través de los cuales se busca mejorar la forma de almacenamiento y procesamiento de datos.

Los dispositivos MTJ son heteroestructuras que consisten en una capa de un material ferromagnético, seguido de un material aislante (con un grosor de unos cuantos nanómetros) y finalmente cubierto por otro material ferromagnético. El primer dispositivo MTJ fue fabricado en 1975 por M. Julliere. El cual consistió en una heteroestructura híbrida de la forma Fe/GeO/Co (Zhu & Park, 2006)

Una de las razones principales por la cual los dispositivos MTJ tienen potencial para su uso en la fabricación de STT-MRAM, es el efecto túnel que ocurre como respuesta a la aplicación de una diferencia de potencial. Este fenómeno origina una corriente eléctrica debido al movimiento de los electrones que atraviesan la capa aislante de la heteroestructura para pasar de una capa ferromagnética a otra. En consecuencia, se presenta una polarización de la corriente eléctrica que lo atraviesa (Etxezarreta, 2014; Zhu & Park, 2006).

Otra característica fundamental que se busca para el desarrollo de STT-MRAM, es que los dispositivos presenten anisotropía magnética perpendicular (PMA, por sus siglas en inglés). La PMA es la responsable de la alineación preferencial de los espines en la dirección perpendicular al plano del material en cuestión (Machado, 2018)

Por lo que se refiere al estudio de nuevos materiales para la fabricación de dispositivos MTJ, se busca que los electrodos presenten propiedades tales como: estabilidad estructural a altas temperaturas, magnetorresistencia de efecto túnel (TMR), anisotropía magnética perpendicular (PMA), alta polarización de espín y un crecimiento epitaxial (Noguerón et al., 2020). Estas propiedades deben estar presentes en estructuras con un tamaño de capas de unos cuantos nanómetros.

Por ejemplo, Tellez-Mora et al. investigó al Co_2MnSi para ser incorporado entre MnGa y MgO con el propósito de reducir el desacoplamiento entre MnGa/MgO, del cual se mostró una dependencia de su comportamiento magnético con su disposición atómica y las condiciones de crecimiento (Tellez-Mora et al., 2022). De esta forma, los autores representan una alternativa para la fabricación de electrodos para su uso en MTJ.

Un segundo ejemplo, se describe en el trabajo realizado por Noguerón y colaboradores, en donde estudiaron al MnGa(001)/CoGa y su posible aplicación en la fabricación de dispositivos MTJ. El MnGa fue

elegido en virtud de su estabilidad térmica a altas temperaturas y a la anisotropía magnética perpendicular que presenta. Mientras que el CoGa fue designado como sustrato gracias al bajo desajuste entre ambas redes cristalinas (Noguerón et al., 2020). En la misma línea, examinaron la estabilidad de MnGa (001) al incorporar un nitrógeno, cuya estabilidad se busca para la fabricación de MTJ (Guerrero-Sánchez & Takeuchi, 2016)

Adicionalmente, un tercer trabajo estudia la magnetización permanente de la superficie MnAl (001). Este material presenta PMA y una magnetización de saturación alta (magnetización máxima que puede alcanzar un material ferromagnético), señalándolo como un candidato para su aplicación en dispositivos espintrónicos (Guerrero-Sánchez & Takeuchi, 2018b). Cabe mencionar que, los ejemplos presentados fueron estudios realizados a partir de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés Density Functional Theory). Recientemente, un estudio experimental propone al L_{10} -MnAl como un material con potencial uso en dispositivos STT-MRAM, debido a la anisotropía magnética perpendicular que presenta (Takeuchi et al., 2022).

1.1. Antecedentes

Uno de los retos actuales de la espintrónica es incorporar el uso de materiales con anisotropía magnética perpendicular (PMA), para mejorar la forma de almacenamiento y procesamiento de información en uniones túnel magnéticas (MTJ). Los dispositivos MTJ son aquellos que presentan tunelamiento cuántico magnético. Tales dispositivos son fabricados a partir de materiales que exhiben características magnéticas particulares. Así pues, trabajos recientes han investigado el crecimiento de L_{10} -MnAl sobre distintos sustratos buscando mejorar las propiedades magnéticas del material y con ello explorar su uso en el desarrollo de dispositivos espintrónicos, particularmente en la fabricación de STT-MRAM.

Cabe resaltar que en el estudio de heteroestructuras es necesario evaluar las condiciones o estados más estables de los materiales que lo constituyen. Por tal motivo, para lograr un crecimiento de MnAl sobre un sustrato, es necesario previamente hacer un estudio sobre sus propiedades estructurales y magnéticas. En este sentido, en 2018 Guerrero-Sánchez y Takeuchi publicaron su trabajo relacionado con la construcción de una superficie de MnAl en la dirección (001). En este trabajo los autores estudiaron la estabilidad de las terminaciones de las monocapas de Mn y Al, así como sus propiedades magnéticas. Dentro de sus resultados, reportan que las películas delgadas de MnAl presentan un comportamiento ferromagnético, debido al efecto de la relajación de superficie en el acomodo de las primeras monocapas de Mn. Con lo

cual concluyen que este material presenta una anisotropía magnética perpendicular y una magnetización de saturación las cuales son características que posicionan al MnAl como posible candidato para su uso en dispositivos espintrónicos (Guerrero-Sánchez & Takeuchi, 2018b).

En ese mismo año Takata y colaboradores publicaron los resultados obtenidos de su trabajo referido al crecimiento de L_{10} -MnAl sobre distintos sustratos. De acuerdo con los autores, para la fabricación de L_{10} -MnAl es necesario considerar condiciones como temperatura y la relación de composición entre los componentes. Estos son de suma importancia para la obtención no sólo de la fase sino también de la calidad de la película. Por consiguiente, resulta relevante la elección de la composición del sustrato en donde se crecerá al MnAl. Para ello, se considera que haya sólo un pequeño desajuste entre planos cristalinos, una buena estabilidad entre superficies y una baja reacción entre la interfaz de L_{10} -MnAl y el sustrato (Takata et al., 2018).

Posteriormente en 2019 Noguerón et al. propusieron al MnGa(001)/CoGa como una interfaz magnética que puede ser empleado para la fabricación de materiales MTJ. El estudio fue realizado usando DFT a partir del cual se encontró que la configuración más estable es aquella superficie con Ga en la primera capa, mientras que las estructuras con terminación en Co son las que presentan menos estabilidad. Por otro lado, en dicho artículo se reporta una magnetización inducida presente en el CoGa debido al Ga (Noguerón et al., 2020).

Otro estudio reciente involucra el trabajo realizado por Oshima en 2020. En este trabajo Oshima reporta el crecimiento de L_{10} -MnAl sobre CoGa, variando la temperatura a la cual se realiza el tratamiento térmico del material, de modo que el MnAl creció sobre el CoAl de dos maneras. La primera de una forma pseudomorfológica y al alcanzar cierto grosor comienza a crecer de manera tridimensional.

Los resultados obtenidos por parte de Oshima et al. señalan que existe una pequeña dependencia de la magnetización con las condiciones del tratamiento térmico dado. Además, los autores reportan que las películas de MnAl sobre CoGa exhiben una magnetización mayor respecto a las películas que son crecidas sobre sustratos de Cr. Cabe destacar que se busca crecer al MnAl en la dirección (001), debido a que las propiedades magnéticas mejoran en esta dirección en particular. En este sentido, el depósito de la capa sobre CoGa genera una anisotropía magnética perpendicular (Oshima et al., 2020).

Sin embargo, pese a que las propiedades magnéticas del MnAl mejoraron, se observó una disminución de la constante de anisotropía perpendicular (K_u), debido al efecto de la difusión entre la interfaz CoGa/MnAl que sucede cuando el tamaño de la capa de MnAl disminuye. Por tal motivo, un trabajo publicado recientemente, muestra el crecimiento de películas delgadas de MnAl sobre CoAl. Dicho trabajo

persigue el uso de un sustrato diferente para mejorar las propiedades magnéticas del L_{10} -MnAl buscando su incorporación en dispositivos MTJ.

En este sentido, a inicios de 2022 Takeuchi y colaboradores reportaron en su trabajo "Nanometer-thin L_{10} -MnAl film with B_2 -CoAl underlayer for high-speed and high-density STT-MRAM: Structure and magnetic properties", el crecimiento experimental de L_{10} -MnAl sobre B_2 -CoAl (CoAl/MnAl) mediante la técnica de sputtering. Esta estructura forma parte de una heteroestructura MTJ, tal como se muestra en la Fig. 1. En particular, dicha estructura es direccionada a la fabricación de dispositivos STT-MRAM, motivo por el cual los autores investigan las propiedades estructurales y magnéticas del material. Entre sus resultados, destaca el comportamiento uniforme de las propiedades magnéticas del material, lo cual señala la poca influencia de la mezcla de componentes entre la interfaz CoAl/MnAl (Takeuchi et al., 2022).

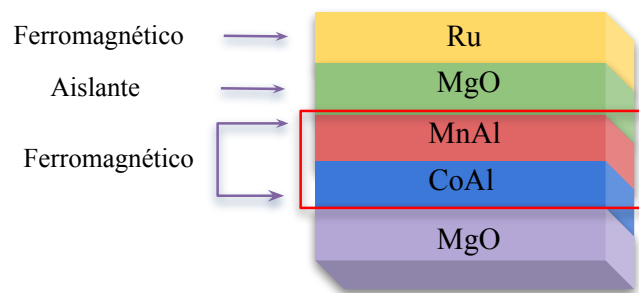


Figura 1. Diagrama de la heteroestructura CoAl/MnAl fabricada experimentalmente en el trabajo de Takeuchi et al., 2022.

Asimismo, los autores reportan la relación que existe entre el grosor (t_{MnAl}) de la capa de MnAl y los parámetros de red a_{MnAl} y c_{MnAl} , respectivamente. Al disminuir t_{MnAl} , los parámetros a_{MnAl} y c_{MnAl} disminuyen. Tal relación es explicada a partir del desajuste entre las superficies cristalinas del MnAl y el CoAl. Además, de acuerdo con las micrográficas obtenidas (usando microscopía electrónica de transmisión, TEM), Takeuchi et al. indican que la interfase CoAl/MnAl crece capa por capa, como si fuera un crecimiento epitaxial.

Por otra parte, en este mismo trabajo reportan la relación entre las propiedades magnéticas y t_{MnAl} . Así pues, los autores confirman que las capas de MnAl presentan una fácil magnetización perpendicular incluso para capas con grosores menores a 2 nm. Asimismo, señalan que existe una magnetización uniforme a lo ancho de la capa. En lo que se refiere al campo de anisotropía perpendicular efectiva (H_{Keff}), esta no presenta una dependencia respecto a t_{MnAl} .

Cabe mencionar, que estudios previos han trabajado con interfases GaAs/MnAl y CoGa/MnAl; sin embargo, debido a la difusión que sucede entre las interfases, la anisotropía cristalina y la magnetización espontánea disminuyen (Navío et al., 2018; Oshima et al., 2020). Esta situación no se presenta cuando se sustituye GaAs (o CoGa) por MnAl. Lo anterior, debido a que las terminaciones del CoAl son tales que eliminan el entremezclado con la capa de MnAl (Takeuchi et al., 2022).

Adicionalmente, reportan que el CoGa/MnAl presenta una anisotropía cristalina de bulto (K_b) a temperaturas de 400 °C. Dicha temperatura es usada para la integración de circuitos durante la fabricación de ciertos dispositivos. Así pues, debido a las características mencionadas, se propone al CoAl/MnAl como potencial material para el desarrollo de dispositivos STT-MRAM.

Sin embargo, en el trabajo experimental realizado por Takeuchi et. al, no se reporta un análisis estabilidad termodinámica de la heteroestructura. Motivo por el cual surge el tema de interés de este trabajo. El cual consiste en estudiar al B_2 -CoAl/ L_{10} -MnAl mediante cálculos DFT, para evaluar la estabilidad termodinámica y estructural de las superficies de CoAl y MnAl. De este modo, se persigue determinar cuál es la interfaz más estable entre CoAl y MnAl, así como entender el proceso de formación de la estructura en cuestión. Adicionalmente tiene por cometido el estudio de sus propiedades magnéticas, haciendo énfasis en el estudio de anisotropía magnética perpendicular que presente el material.

1.2. Hipótesis

La estabilidad de la interfaz B_2 -CoAl/ L_{10} -MnAl está definida por las terminaciones superficiales del CoAl y MnAl, ya que debido a la naturaleza de los átomos de la interfaz, suceden fenómenos de interacción que permiten que la estructura sea estable o no.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Encontrar la interfaz más estable entre CoAl/MnAl y estudiar sus propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas.

1.3.2. Objetivos específicos

- Relajar las estructuras en volumen de L_{10} -MnAl y B_2 -CoAl, así como sus precursores
- Simular la interfaz de CoAl y MnAl haciendo uso del método de súper celda para cada uno, respectivamente
- Construir y estudiar diferentes modelos de interfaz CoAl y MnAl
- Encontrar la terminación más estable de la interfaz CoAl y MnAl, mediante el cálculo de la energía de formación de interfaz
- Estudiar las propiedades electrónicas y magnéticas de la interacción entre CoAl y MnAl.

Capítulo 2. Marco teórico

Este capítulo se divide en dos secciones: en la primera se presenta la teoría relacionada con DFT en donde se describen las ideas básicas para entender la teoría del funcional de la densidad. Se comienza describiendo la base conceptual de la teoría a partir de una breve descripción del principio variacional, densidad electrónica (ρ) y la aproximación de Hartree-Fock. Posteriormente, se enuncian los dos teoremas a partir de los cuales la DFT se sustenta y en seguida, se introducen las ecuaciones de Kohn Sham, en donde el funcional de intercambio-correlación se hace presente.

En la segunda parte, se exponen los efectos físicos involucrados en el análisis de materiales MTJ, tales como anisotropía magnética perpendicular y efecto de torque por transferencia de espín. Asimismo, se introduce el formalismo de energía de formación de superficie (EFS) y el formalismo de energía de formación de interfase (EFI), a través de los cuales se hizo el análisis de la estabilidad termodinámica de las superficies e interfaces construidas, respectivamente.

2.1. Introducción a la teoría del funcional de la densidad

2.1.1. Ecuación de Schrödinger

En mecánica cuántica, para estudiar un sistema compuesto por N electrones y M núcleos bajo la influencia de un potencial externo $V(\vec{r})$, es necesario partir de la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo, ec. (1). La función Ψ_i depende de $3N$ coordenadas espaciales correspondientes a los electrones y N coordenadas de espín, además de $3M$ coordenadas espaciales asociadas a los núcleos.

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i \quad (1)$$

con:

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

en donde M_A es la masa del núcleo A en múltiplos de la masa de un electrón; r_{ij} indica la distancia entre electrones y R_{AB} entre núcleos. El primer término de la ec. (2) hace referencia a la energía

cinética de los electrones y el segundo término a la energía cinética de los núcleos. En el tercer término está contenido el potencial de interacción núcleo-electrón, mientras que los últimos dos términos se refieren a la interacción electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente.

La ec. (2) se puede reducir al hacer uso de la aproximación de Born-Oppenheimer, el cual considera que el núcleo se mantiene estático. Esta aproximación surge a partir de la diferencia de masas que existe entre un electrón y el núcleo. Por lo tanto, es posible eliminar la contribución de la energía cinética de los núcleos y considerar constante la interacción núcleo-núcleo. De este modo el operador Hamiltoniano \hat{H} , se reduce a la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (3)$$

A este nuevo operador Hamiltoniano se le conoce como Hamiltoniano electrónico, ya que depende de manera explícita únicamente del número y posiciones de los electrones que conforman al sistema,

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E \Psi_{elec}. \quad (4)$$

La función Ψ_{elec} debe ser cuadrado integrable de tal modo que pueda ser normalizable, es decir,

$$\int \dots \int |\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N = 1. \quad (5)$$

Por otro lado, debido a que los electrones son fermiones, obedecen el principio de exclusión de Pauli. Lo cual implica que estas partículas son distinguibles, lo que conlleva a que Ψ sea una función antisimétrica respecto al intercambio de cualquier par de electrones,

$$\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (6)$$

Para conocer todas las propiedades del sistema basta con resolver (4); sin embargo, no es posible encontrar una solución exacta ya que no se conocen la forma de Ψ_i . Además, computacionalmente resulta sumamente costoso resolver un problemas con un número muy grande de variables. Motivos por los cuales, es necesario el uso de un método alternativo para encontrar una solución aproximada.

2.1.2. Método variacional

El método variacional consiste en resolver de manera aproximada el problema de autovalores de la ec. (4) y de esta forma obtener un valor E , tal que, $E \geq E_0$. El método variacional se enuncia como: "Sea una función de onda aproximada aceptable, el valor medio de la energía calculada a partir de esa función es siempre mayor que la energía verdadera del nivel fundamental".

Se inicia proponiendo una función de onda de prueba Ψ_p , que satisface la ec. (1). Una vez que Ψ_p es conocida, el valor esperado de la energía se obtiene a partir de la ec. (7):

$$\int \dots \int \Psi_p^* \hat{H} \Psi_p d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_p \quad (7)$$

en donde $*$ denota la compleja conjugada de la función Ψ . Así pues, el principio variacional queda expresado como:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0 \quad (8)$$

Cuando $E = E_0$, la función de prueba propuesta Ψ_p , es la función que describe al sistema en su estado base. En la ec. (7) se ha usado la notación bra-ket de Dirac. Esta notación surge en 1939, con el propósito de realizar una descripción más clara y fácil de los estados cuánticos de un sistema (Zettili, 2009).

De acuerdo con la ec. (8), el valor de la energía depende de la función de onda a la cual se le aplica el operador \hat{H} . Lo anterior indica que \hat{H} depende de una función Ψ_p . A la dependencia de una función con otra función se le denomina funcional y su argumento se suele introducir entre corchetes.

Por lo tanto, para encontrar la función Ψ que minimice la energía del sistema, es necesario minimizar el funcional $E[\Psi]$. El primer paso para ello, es proponer una función físicamente aceptable, lo cual se asegura por medio del criterio de normalización:

$$\int \dots \int \Psi_p^* \Psi_p d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N = 1$$

La elección de Ψ se hace a través de la aproximación de Hartree-Fock. Este método es de importancia

en química cuántica ya que es la primera aproximación que permite realizar aproximaciones subsecuentes con mayor exactitud.

2.1.3. Aproximación de Hartree-Fock

La idea central de la aproximación de Hartree-Fock, es reducir el problema de muchos cuerpos a un problema de un solo cuerpo en donde la i -ésima partícula siente las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo, como el valor promedio de todas las partículas del sistema, respectivamente. El objetivo de Hartree-Fock es encontrar un conjunto de funciones de onda $|\Psi_0\rangle$, a partir de las cuales se obtenga un valor aproximado de la mínima energía, E_0 .

El esquema de Hartree-Fock propone una función Ψ , que describe un sistema de N partículas idénticas no interactuantes, la cual está descrita mediante funciones de onda monoeléctricas y funciones de espín (Zettili, 2009). Esta aproximación consiste en definir la función de onda a través del determinante de una matriz, al cual se le conoce como determinante de Slater y se denota por Φ_{SD} .

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & & \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (9)$$

en donde $\sqrt{N!}$ es el factor de normalización. A las funciones $\chi_i(\vec{x}_i)$, se les conoce como orbitales de espín y están definidas a través del producto de dos funciones: $\chi_i(\vec{x}_i) = \phi(\vec{r})\sigma(s)$. La función $\phi(\vec{r})$ proporciona información respecto a la parte espacial de χ_i y debe ser cuadrado integrable. Por otro lado, $\sigma(s)$ contiene la información referente al espín. Una propiedad importante de χ_i , es que cumple con la propiedad de ortonormalidad,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (10)$$

Al determinante de Slater también se le puede encontrar en su forma compacta, mediante la siguiente expresión:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle. \quad (11)$$

En la expresión anterior, χ_a, χ_b, \dots ; son los orbitales de espín o niveles de energía ocupados. Una vez que se conoce la forma de Ψ_0 , el valor esperado de la energía se denota como:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (12)$$

De acuerdo con la ec. (12) y (11), el valor de E_0 depende de Ψ_0 y esta a su vez es función de χ ; lo que implica que la energía es un funcional de las funciones orbitales de espín, es decir, $E_0 = E[\chi_a]$. Para encontrar E_0 , se hace uso del método de los multiplicadores de Lagrange. Este proceso consiste en encontrar la E_0 más pequeña en función de χ , cuya restricción son las propiedades de ortonormalidad de esta misma función,

$$\int d\vec{x}_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = [a|b] = \delta_{ab}. \quad (13)$$

En síntesis, la ec. (12) se minimiza bajo la restricción $[a|b] - \delta_{ab} = 0$. Por lo tanto, la ecuación de Lagrange toma la forma:

$$L[\{x_a\}] = E_0[\{x_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} ([a|b] - \delta_{ab}) \quad (14)$$

en donde ε_{ab} denota el conjunto de multiplicadores de Lagrange y $E_0[\{x_a\}]$ es el valor esperado de $|\Psi_0\rangle$ que se expresa como sigue,

$$E_0[\{x_a\}] = \sum_{a=1}^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [aa|bb] - [ab|ba] \quad (15)$$

El primer término de la ec. (15) es la energía cinética del electrón y el segundo término es la interacción electrón-electrón, conocido como operador de Coulomb. El último término contiene información respecto al efecto cuántico de los electrones y se le conoce como operador de intercambio. Además, para un

electrón, $h(1)$ se expresa como:

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (16)$$

El primer término de $h(1)$ corresponde a la energía cinética y el segundo a la energía potencial debido al efecto de atracción que el núcleo ejerce sobre el electrón. El resultado de la ec. (14), es una ecuación llamada ecuación de Hartree Fock, ec. (17), que tiene la forma de una ecuación de valores propios. En donde ε_a , se interpreta como la energía del orbital de espín χ_a ,

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle \quad (17)$$

donde \hat{f} es un operador efectivo y es conocido como el operador Fock,

$$\hat{f}(1) = h(1) + V_{HF}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{HF}(1) \quad (18)$$

con

$$V_{HF}(1) = \sum_b^N \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1), \quad (19)$$

V_{HF} es el potencial promedio que siente el i -ésimo electrón debido a los otros electrones. El operador J_b , ec. (20), denota el potencial promedio en el punto \vec{x}_1 que surge por efecto de un electrón en χ_b . Como el potencial está definido en un sólo punto, se dice que es un operador local y es conocido como operador coulombico,

$$J_b(1) = \int d\vec{x}_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1}. \quad (20)$$

Por otra parte, \hat{K}_b surge debido a la antisimetría de las funciones de onda y se conoce como el operador de intercambio no local. Es no local porque no existe un potencial único, $K_b(\vec{x}_1)$, definido en un punto particular del espacio, \vec{x}_1 . No tiene una interpretación clásica; sin embargo, su efecto sobre $\chi_a(1)$ se puede escribir de la forma,

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (21)$$

Al operar $K_b(1)$ sobre $\chi_a(1)$ sucede un “intercambio” del electrón 1 y el electrón 2 hacia la derecha de r_{12}^{-1} . Además, el resultado depende del valor de χ_a a través de todo el espacio, no sólo en el punto \vec{x}_1 (Szabo & Ostlund, 1996).

Debido a que $V_{HF}(i)$ depende de los orbitales de espín de los otros electrones; entonces, $\hat{f}(i)$ depende de sus eigenfunciones, lo que implica que la ec. (17) es no lineal. Por lo tanto, su solución se obtiene a partir de un proceso iterativo. Este proceso consiste en proponer un conjunto de orbitales de espín que conduzcan al cálculo de $V_{HF}(i)$ y con ello generar a partir de (17), un nuevo conjunto de funciones. Luego, usando este nuevo conjunto, se obtiene un nuevo V_{HF} . El proceso se repite hasta que los orbitales de espín usados para generar el operador de Fock, sean los mismos que sus eigenfunciones.

Un aspecto importante que hay que mencionar, es que la teoría de Hartree-Fock, introduce el término de intercambio, en donde queda contenida la información no clásica del sistema. De modo que permite estar un paso más cerca a entender la física de un sistema de muchos cuerpo. Además, es la base conceptual para el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad que se presenta a continuación.

2.1.4. Teoría del funcional de la densidad

En esta sección se presenta la teoría del funcional de la densidad, así como los dos teoremas que la sustentan. Se comienza con el modelo propuesto por Thomas y Fermi en el cual se hace uso de la densidad electrónica ($\rho(\vec{r})$) en lugar de Ψ para la solución de la ecuación de Schrödinger. En seguida, se dará una breve descripción de la densidad electrónica que es la base del DFT, en donde se especifican las ventajas de ésta sobre la función de onda, así como sus propiedades.

Los primeros en proponer la densidad electrónica, para la descripción de un sistema de N partículas, fueron Thomas y Fermi en 1927. Este modelo consiste en tratar al sistema como un gas de electrones no interactuantes, lo cual permite aproximar la energía cinética de los electrones, así como los términos de interacción electrón-núcleo y electrón-electrón a una forma más simple. Además, propone el uso del principio variacional para obtener la $\rho(\vec{r})$ que conduzca a la energía base del sistema.

2.1.4.1. Densidad electrónica

Al resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de N partículas, es necesario conocer la función de onda Ψ , que describe al sistema. Esta función va a depender de $3N$ coordenadas espaciales más N coordenadas de espín, por lo que se vuelve una tarea complicada manejar una función con un número muy grande de variables independientes. En contraste, la densidad electrónica, únicamente depende de 3 variables espaciales $\rho(\vec{r})$ y contiene toda la información necesaria para describir al sistema en estudio, es decir,

$$\int \rho \, dv = N. \quad (22)$$

Adicionalmente, $\rho(\vec{r})$ es una observable y su valor está acotado en el espacio, esto es: $\rho(\vec{r}) = 0$ cuando $r \rightarrow \infty$.

Pese a que el modelo de Thomas y Fermi no es exacto, permite sentar las bases para la formulación de una aproximación con una mayor exactitud: DFT.

2.1.4.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn (HK) establecen los teoremas que son los pilares de DFT. Esta teoría es presentada por primera vez en el artículo "Inhomogeneous Electron Gas", Phys. Rev. 136, B864 (Hohenberg & Kohn, 1964).

El esquema de trabajo de HK consiste en un sistema de muchos cuerpos, cuyas partículas presentan interacciones entre sí y están bajo la influencia de un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$.

Teorema I

El primer teorema enuncia que para cualquier sistema de partículas interactuantes en presencia de un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, el potencial es determinado, hasta una constante aditiva, por la densidad del estado base de las partículas $\rho(\vec{r})$. Así pues, dado que $V_{ext}(\vec{r})$ está contenido en H , la energía del sistema es un funcional de la densidad $E[\rho(\vec{r})]$, de la siguiente manera:

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (23)$$

donde $F[\rho(\vec{r})]$ es una cantidad que no depende del potencial externo, motivo por el cual es conocido como funcional universal y está definido por dos términos: la energía cinética electrónica $T_e[\rho]$ y la repulsión electrón-electrón $V_{ee}[\rho]$,

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]. \quad (24)$$

Puesto que, una vez conocida ρ es posible obtener H y consecuentemente Ψ , entonces, cualquier propiedad del estado base es un funcional de la densidad.

Teorema II

El segundo teorema establece que para un potencial $V_{ext}(\vec{r})$, la energía base del sistema será el mínimo global del funcional $E[\rho]$ y la ρ que la minimiza corresponderá a la densidad exacta del estado base. Esto es, la energía base del sistema E_0 , es obtenida a través del principio variacional,

$$E[\rho(\vec{r})] \geq E[\rho_0(\vec{r})] \quad (25)$$

en esta desigualdad $\rho_0(\vec{r})$ corresponde al estado base y $\rho(\vec{r})$ es una densidad de prueba que cumple con las mismas condiciones de frontera que $\rho_0(\vec{r})$.

Al aplicar el principio variacional a la ec. (23), se obtiene:

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) \quad (26)$$

Para encontrar μ , es necesario conocer $F[\rho]$; sin embargo, hasta el momento no se conoce su forma de manera exacta, por lo cual, es necesario recurrir a aproximaciones.

2.1.5. Método de Kohn-Sham

Un año después del surgimiento de la DFT, Kohn y Sham proponen una solución al problema planteado en la sección anterior. Dicho trabajo, fue publicado bajo el título: “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” en Phys. Rev. 140, A1133 (Kohn & Sham, 1965).

El modelo propuesto por Kohn y Sham (KS), consiste en un sistema de electrones no interactuantes que se encuentran bajo la acción de un potencial efectivo V_{eff} localizado. En este esquema, los autores, hacen una separación del funcional universal, de tal modo que la energía cinética se escribe de manera exacta,

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (27)$$

sin embargo, debido a que la energía cinética del sistema de referencia T_s , no representa a la energía cinética del estado base T , se tiene que

$$\Delta T = T - T_s. \quad (28)$$

Por otra parte, la interacción electrón-electrón se divide en dos términos: una parte clásica (V_{ee}^{clas}) y otra no clásica ($V_{ee}^{no-clas}$). Para la parte clásica, se consideran interacciones únicamente de tipo coulombico, de tal manera que es posible conocer su forma de manera exacta,

$$V_{ee}^{clas} = J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \quad (29)$$

a este potencial también se le llama energía electrostática de Hartree. Por lo tanto, a partir de las ecs. (28) y (29), $F[\rho(\vec{r})]$ se reescribe de la forma

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \Delta T + T_s + J + V_{ee}^{no-clas}. \quad (30)$$

Hasta este punto no se conoce la forma no clásica de V_{ee} . Luego, el potencial E_{xc} se define como:

$$E_{xc} = \Delta T + V_{ee}^{no-clas} = T - T_s + V_{ee} - J \quad (31)$$

El cual contiene todos los efectos cuánticos de las interacciones electrón-electrón y es conocido como el potencial de intercambio y correlación. Así pues, usando la ec. (31) en (30), se reescribe el potencial universal de la forma:

$$F[\rho] = T_s + J + E_{xc}. \quad (32)$$

Además, la densidad electrónica para este sistema se escribe en términos de los orbitales de espín de KS y tiene la forma

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2. \quad (33)$$

Finalmente la energía $E[\rho(\vec{r})]$, dentro del marco de Kohn-Sham, es

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_s + J + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \nu(\vec{r}) + E_{xc}. \quad (34)$$

En la expresión anterior, los tres primeros términos son conocidos e idealmente bastará con conocer E_{xc} para poder realizar una descripción exacta del sistema; sin embargo, hasta el momento sólo es posible dar aproximaciones a éste para problemas prácticos. En este sentido, la eficacia de DFT radica en encontrar la forma exacta del funcional de intercambio y correlación E_{xc} .

Con respecto a la energía del estado base del sistema, ésta se obtiene a partir de la minimización de $E_{KS}[\rho(\vec{r})]$, bajo la restricción de normalización. De manera que se obtiene,

$$\mu = \frac{\delta E_{KS}}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta J}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + \nu(\vec{r}). \quad (35)$$

Al definir $V_{eff} = \frac{\delta J}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + \nu(\vec{r})$, la ec. (35) se puede expresar como sigue,

$$\mu = \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (36)$$

en donde V_{eff} es conocido como el potencial efectivo de Kohn y Sham. En resumen, para obtener

la ρ que minimiza a la energía, es necesario resolver (36).

Luego que el potencial efectivo es conocido, es posible construir el Hamiltoniano que describe al sistema:

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right]. \quad (37)$$

Por último, al aplicar \hat{H} a los orbitales ψ_i , se obtienen las ecuaciones de Kohn-Sham o K-S,

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (38)$$

La solución a la ecuación anterior se genera a partir de un proceso iterativo, el cual consiste en proponer una ρ_i de prueba a partir de la cual se genera V_{eff} . Este potencial permitirá conocer la forma de \hat{H}_{KS} que a su vez conducirá al conjunto de orbitales ψ_i , que son necesarios para conocer ρ_{salida} . Una vez que este proceso termina, se repite hasta que $\rho_{salida} = \rho_i$, o dicho de otro modo, hasta que la diferencia entre las energías sea del orden de 1×10^{-8} . A este proceso se le conoce como método autoconsistente (Self-consistent field, SCF) (Szabo & Ostlund, 1996).

2.1.6. Aproximación al potencial de intercambio y correlación

A manera de introducción a la presente sección, se dará lugar al concepto de intercambio y correlación. Para ello, se consideran dos electrones, con una posición \vec{r}_1 y \vec{r}_2 , respectivamente. Si el electrón 2 se acerca al electrón 1, entonces es un hecho que \vec{r}_1 no es independiente de \vec{r}_2 . Esto se debe al efecto de repulsión que sucede entre ambas partículas y se le conoce como correlación de Coulomb. Por otra parte, debido al principio de exclusión de Pauli, el cual enuncia que no pueden existir dos electrones con los mismos números cuánticos en el mismo estado energético, aparece el llamado efecto de correlación de Fermi, también conocido como intercambio y correlación. Este nos indica que no pueden existir dos electrones en el mismo nivel energético con la misma dirección de espín. En vista de que no se conoce la forma exacta del término de intercambio y correlación, se proponen distintos métodos de aproximación para encontrar su expresión.

En este sentido, una de las estrategias que se desarrollaron para la aproximación al funcional de intercambio y correlación es la aproximación de densidad local (local density approximation, LDA). El cual propone usar un funcional de densidad local para obtener la contribución de intercambio y correlación (Kohn & Sham, 1965).

2.1.6.1. Aproximación de la densidad local

La aproximación de la densidad local o LDA radica esencialmente, en suponer que la densidad de electrones es localmente homogénea, de modo que es una constante en cada punto a pesar de que la densidad electrónica en todo el espacio sea no homogénea. En otras palabras, en el método LDA la densidad electrónica real que envuelve un volumen elemental en una posición \vec{r} , se reemplaza por una densidad de electrones constante, pero esa constante varía en cada punto \vec{r} . Este método consigue definir el funcional de intercambio y correlación, pero a nivel local. Así pues, E_{xc} se escribe como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d(\vec{r}) \quad (39)$$

en donde ε_{xc} es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones de densidad $\rho(\vec{r})$, en el cual se cumple que:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})). \quad (40)$$

El término de intercambio ε_x , puede conocerse de manera analítica tal como se escribe en la ec. (41).

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (41)$$

En cuanto al término de correlación ε_c , se han propuesto diferentes expresiones. En este sentido, C. Lee et al. propusieron el funcional LYP, el cual involucra la matriz de densidad de segundo orden de Hartree-Fock, así como las primeras dos derivadas de ρ (Lee et al., 1988). Por otro lado, Ceperley y Alder obtuvieron una expresión para el potencial de correlación a partir de cálculos Monte Carlo, la cual

adopta forma (Ceperley & Alder, 1980):

$$V_c = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s}. \quad (42)$$

Ahora bien, para obtener ε_c , se han propuesto diferentes parametrizaciones, de las cuales las más usadas son PW (Perdew & Wang, 1992), PZ (Perdew & Zunger, 1981) y VWN (Vosko & Wilk, 1980).

Los resultados obtenidos bajo la aproximación LDA son en general aceptables; pues se logran conseguir buenas geometrías, buenas frecuencias vibracionales y densidades electrónicas razonables. Pese a ello, existen ciertas desventajas al hacer uso de LDA; por ejemplo, al trabajar con sólidos, se presenta una sobre estimación de las energías de enlace entre sus átomos, lo cual origina parámetros de celda inferiores a los experimentales en alrededor de un 5 % (Jones & Gunnarsson, 1989; Fuchs et al., 2002). Otra desventaja importante, debido a su naturaleza, es que el uso de LDA resulta conveniente únicamente para sistemas con comportamiento cercano al gas homogéneo de electrones, y deja fuera a sistemas no homogéneos. En este sentido y con el objetivo de mejorar dicha aproximación, se proponen diferentes métodos, conocidos como GGA (Generalized Gradient Approximation), cuyas características se presentan en la siguiente sección.

2.1.6.2. Aproximación de gradiente generalizado

Las aproximaciones GGA, consisten en introducir el gradiente de la densidad electrónica ($\nabla\rho(\vec{r})$), a manera de considerar la no homogeneidad de la densidad de carga real del sistema. En estos métodos, se tiene en cuenta tanto la densidad de carga, como su variación alrededor de cada punto; en consecuencia, GGA se trata de una corrección semilocal. El principal argumento a favor del método GGA es la mejora, en la mayoría de los casos, de los resultados obtenidos, como por ejemplo, en las energías de enlace.

Así pues, los métodos de GGA introducen un gradiente de la densidad dentro de la expresión de la energía de intercambio y correlación de la ec. (39):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d(\vec{r}) \quad (43)$$

Particularmente, Perdew, Burke y Ernzerhof, proponen una forma de GGA, el cual trabaja con

parámetros que son constantes fundamentales. La energía de intercambio, bajo esta propuesta, adopta la forma:

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{unif}(\rho(\vec{r})) F_x(s), \quad (44)$$

en donde ε_x^{unif} es la energía de intercambio por partícula en un gas de electrones homogéneo en el punto \vec{r} y toma un valor de $-(3k_f/4\pi)$ y $F_x(s)$ se escribe como:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \quad (45)$$

en donde $\mu = 0.21951$ y $\kappa = 0.804$; sin dejar de mencionar que s es otro gradiente de densidad adimensional.

A través de esta aproximación, es posible obtener mejores resultados al estudiar la energía total del sistema, las barreras de energía y sus diferencias estructurales. Asimismo, han mostrado buenos resultados en cuanto a predecir propiedades físicas y químicas de átomos, moléculas y sólidos (Perdew et al., 1996).

Algunos de los funcionales GGA más empleados son: Perdew-Wang (PW86) (Perdew & Yue, 1986; Perdew, 1986), Becke-Perdew (BP) (Becke, 1988), Lee-Yang-Parr (LYP) (Lee et al., 1988), Perdew-Wang 91 (PW91) (Perdew et al., 1992), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996) y Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE) (Hammer et al., 1999).

2.1.7. Pseudopotenciales

Para empezar, es importante mencionar que en un sistema compuesto por diferentes átomos, tal como un sólido, sus propiedades dependen únicamente de sus enlaces atómicos, es decir, de las interacciones entre los electrones que se encuentran en la capa más externa del átomo. En este sentido, la dinámica de aquellos electrones que se encuentran muy cerca del núcleo no toma relevancia. Esto se debe a que en los enlaces químicos, las funciones de onda de los electrones de valencia, presentan cambios relevantes, mientras que los del core o cercano al núcleo, exhiben cambios insignificativos.

Dicho lo anterior, el método del pseudopotencial consiste en distinguir dos zonas respecto a los niveles de energía de un átomo. La primera zona hace referencia a la región cercana al núcleo (electrones de core), mientras que la segunda, contiene a los electrones de las capas más externas de valencia, tal como se ilustra en la Fig. 2. La separación entre ambas puede definirse a través del radio de corte R_c . Cuando la distancia $r \leq R_c$, los electrones oscilan muy rápido, lo cual se traduce en funciones de onda ψ localizadas y con un número grande de nodos. Por otro lado, cuando $r > R_c$, los electrones se comportan como electrones libres y en consecuencia, ψ varía suavemente como ondas planas sin presentar nodos.

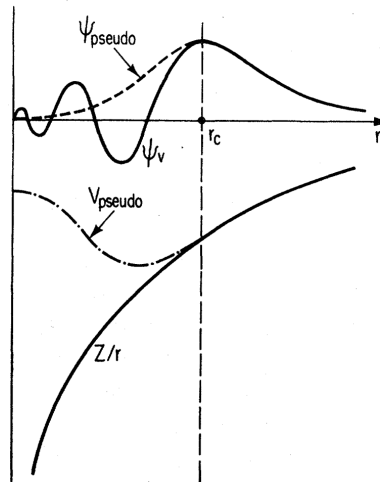


Figura 2. La línea continua corresponde a la función de onda electrónica y su respectivo potencial. La línea discontinua indica la función de onda aproximada, así como su pseudopotencial. Imagen tomada de Payne et al. (1992).

La interacción de los electrones de valencia, así como los electrones cercanos al núcleo es modelado a partir de un potencial efectivo. Sin embargo, la función de onda de los electrones del core resultan más difíciles de tratar por el número de nodos que contienen. Por lo cual, uno de los métodos que se proponen es eliminar los efectos de los electrones del core. Al no tener en cuenta los estados electrónicos cercanos al núcleo se vuelve más sencillo representar el energía potencial del sistema, ya que se elimina la condición de ortonormalidad de ψ en $r \leq R_c$. De este modo, las funciones de onda que resuelven las ecuaciones de K-S, adoptan una forma más suave.

En general, se identifican dos tipos de pseudopotenciales ab initio o primeros principios: los que conservan la norma (NCP) y los que no. Los primeros fueron propuestos por Hamann, Schlüter y Chiang (Hamann et al., 1979). La función de onda para el tipo NCP debe estar normalizado y ser solución del potencial modelo. Por otra parte, aquellos que no conservan la norma se le conoce como pseudopotenciales ultrasuaves (US) (Vanderbilt, 1990) y PAW (Projector Augmented Waves), introducido por Blöchl en 1994. En la sección que sigue, se presenta el método PAW (Blöchl, 1994).

2.1.7.1. Método PAW

El método PAW, parte de la definición de una transformación lineal \hat{T} que actúa sobre una función de onda suave $|\tilde{\psi}_n\rangle$, y da como resultado la función de onda $|\psi_n\rangle$, que es solución de la ecuación de K-S,

$$|\psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\psi}_n\rangle \quad (46)$$

en donde n indica el estado cuántico. Se busca que $|\tilde{\psi}_n\rangle$ sea suave y teniendo en cuenta que lejos del núcleo, la función de onda ya es suave, entonces se define \hat{T} , de modo que únicamente modifique a las funciones cerca del núcleo, de la siguiente forma:

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \hat{T}^a \quad (47)$$

en donde a es un índice que corre para cada átomo. Luego, al usar (47) en (46) se llega a:

$$T^a = \sum_i \hat{T}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{P}_i^a| = \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a|. \quad (48)$$

En la ec. (48) \tilde{P}_i^a denotan funciones fijas denominadas funciones proyectoras suaves, que cumplen con:

$$\langle \tilde{p}_{i_1}^a | \tilde{\phi}_{i_2}^a \rangle = \delta_{i_1, i_2}. \quad (49)$$

Por lo tanto, la transformación lineal que relaciona la función de onda que describe a cada electrón del sistema y la función de onda suave se expresa como:

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a|. \quad (50)$$

La función de onda final que describe al sistema, ec. (51), se escribe a partir de tres términos: las funciones de onda parciales, suave y el término que involucra a las funciones proyectoras suaves.

$$\psi(\vec{r})_n = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \sum_i (\phi_i^a(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^a(\vec{r})) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (51)$$

En resumen, en el método PAW, la función de onda original se separa en funciones de onda auxiliares que son suaves en cualquier parte y una contribución que contiene las oscilaciones rápidas de los electrones del core, sin dejar de considerar que su contribución esta reducida a un área pequeña.

Algunas de las ventajas del método PAW, es que es un método a través del cual es posible hacer una descripción completa de sistema, ya que es posible obtener la función de onda real de manera completa (bajo ciertas restricciones). Además, el método PAW permite realizar cálculos de sólidos cristalinos muy complejos con recursos computacionales reducidos.

2.1.8. Cálculos de convergencia

En el esquema de trabajo de DFT, es necesario realizar cálculos de convergencia que permitan aproximar ciertos valores a aquellos que resulten en la mínima energía del sistema. Por ejemplo, dentro del formalismo de PAW, es importante considerar una energía de corte que determine hasta qué punto es factible cortar la serie infinita a través de la cual la funciones de onda, que describen la cinética del sistema, son expresadas.

2.1.8.1. Energía de corte

Para comenzar con la descripción de la energía de corte E_{cut} , es preciso introducir el teorema de Bloch. Para ello se considera un sistema de N electrones independientes bajo la acción de un potencial externo, $U(\vec{r})$. Cada uno de estos electrones obedece la ec. de Schrödinger, ec. (52); bajo la condición de periodicidad: $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$, para todas las \vec{R} .

$$\hat{H}\psi = - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = E\psi \quad (52)$$

El teorema de Bloch enuncia que los eigenestados de la función de onda ψ , pueden ser elegidas de tal

forma que contengan una onda plana modulada por una función de onda que contenga la periodicidad de la red (Kittel, 2005),

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{r}} u_{\vec{K}}(\vec{r}), \quad (53)$$

ya que $u(\vec{r})$ es periódico en las tres direcciones, es posible expresarlo a través de una serie de Fourier

$$u_{\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G},\vec{K}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (54)$$

en donde \vec{G} es un vector de la red recíproca; $C_{\vec{G},\vec{K}}$ son los coeficientes de Fourier y la suma corre sobre todas las funciones de onda que cumplen con la condición de periodicidad. Usando (54) en (53), se llega a que las funciones de onda adoptan la forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G},\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (55)$$

Para encontrar la solución de la ec. de K-S, es necesario sustituir (55) en (38) y resolver diagonalizando la representación matricial del Hamiltoniano. El tamaño de la matriz viene dado por $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2$, de modo que mientras más grande sea este término, más ondas planas serán necesarias. Por lo tanto, es necesario considerar una energía de corte E_{cut} , que trunque la suma infinita de Fourier sin afectar significativamente el valor total de la energía. Bajo esta premisa, sólo se toman en cuenta aquellas ondas planas con una energía cinética menor que E_{cut} , la cual se define como:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2. \quad (56)$$

Un modo equivalente de interpretar lo anterior, es considerar que los vectores de la red recíproca que se incluyen en la serie de Fourier, son aquellos que se encuentran en el interior de una esfera de corte con radio $\vec{G}_{max} = \sqrt{2mE_{cut}/\hbar^2}$ en torno a un cierto punto \vec{K} . En resumen, la energía de corte determina cuantas ondas planas son necesarias para describir al sólido.

En la práctica, el parámetro que se controla en los códigos computacionales es E_{cut} . Su valor se

determina realizando pruebas de convergencia, las cuales consisten en cálculos sucesivos aumentando progresivamente su valor y observando su variación. El valor de E_{cut} que se elige, es la energía a partir de la cual no se observan cambios significativos, dentro de los límites de precisión deseados, entre un valor y otro de energía.

2.1.8.2. Puntos K

Uno de los puntos importantes a considerar en la solución de la ec. de K-S, es la elección de puntos K, \vec{K} . Es a partir de estos puntos, que se determinan los vectores de onda de Bloch que son usados para mapear la primera zona de Brillouin (BZ). De acuerdo con la ec. (55), un número grande de vectores \vec{K} , se traduce en un mayor número de cálculos necesarios para resolver la ecuación de Kohn-Sham y en consecuencia, un mayor costo computacional. Por ende, es necesario definir un número de puntos \vec{K} pequeño, el cual se busca a través de pruebas de convergencia, en similitud con E_{cut} .

El sentido de convergencia de puntos \vec{K} surge a partir del teorema de Bloch. Las funciones de onda alrededor de un puntos \vec{K} que están muy cercanos unos a otros, tienen una energía tal que la diferencia entre ellas es despreciable. Por lo tanto, es factible representar las funciones de onda de una región en el espacio recíproco, usando las funciones de onda de un solo punto \vec{K} (Payne et al., 1992).

Uno de los métodos que se sigue para la elección de puntos \vec{K} , es el desarrollado por Monkhorst y Pack (Monkhorst & Pack, 1976). En este esquema se aproxima el valor de una integral dentro de la BZ a través del muestreo del espacio recíproco mediante un mallado regular de puntos \vec{K} o puntos especiales. Las coordenadas de puntos \vec{K} se definen a partir de los vectores de la red recíproca

$$K_{prs}^{\vec{}} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3 + \vec{k}_0 \quad (57)$$

con

$$u_i = \frac{2n_i - q_i - 1}{2q_i}; \quad n_i = 1, 2, \dots, q_i; \quad i = p, r, s \quad (58)$$

\vec{k}_0 denota un vector que desplaza el mallado del origen y se le conoce como punto Γ . Los parámetros q_i controlan el número de ondas planas que se integran de forma exacta así como el número y la definición

de los puntos especiales que se emplean. Así, en este esquema es habitual hablar de retículos o mallado de Monkhorst-Pack de dimensiones $q_p \times q_r \times q_s$.

2.2. Fenómenos físicos involucrados en materiales MTJ

2.2.1. Acoplamiento espín-orbita

El acoplamiento espín-orbita es un efecto relativista que surge al considerar la dependencia relativista de la masa respecto de la velocidad y el espín del electrón en la ecuación de onda que describe al sistema y que fue propuesta por Dirac en 1928.

Este fenómeno se origina a partir de la interacción entre el momento magnético de espín del electrón $\vec{\mu} = -e\vec{S}/(m_e c)$, y el campo magnético orbital del protón \vec{B} . Para entender el acoplamiento de espín-orbita se hace una descripción a partir del átomo de hidrógeno.

En el átomo de hidrógeno, el electrón experimenta un campo magnético al moverse a una velocidad \vec{v} , siguiendo una trayectoria circular alrededor del protón, ver Fig. 3. El origen de este campo magnético puede ser explicado clásicamente al considerar que desde el sistema de referencia del electrón, éste se mantiene en reposo y el protón es quien se mueve en una órbita circular alrededor de él, con una velocidad $-\vec{v}$. (Zettili, 2009).

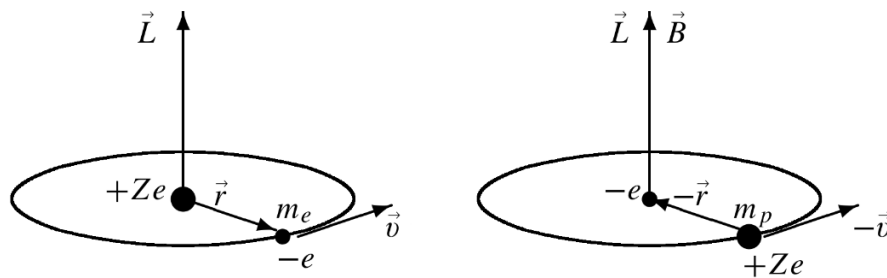


Figura 3. Del lado izquierdo: movimiento de un electrón alrededor del núcleo en una órbita circular. Lado derecho: movimiento circular del núcleo alrededor del electrón, visto desde el sistema de referencia del electrón.

De acuerdo con la electrodinámica clásica, el campo magnético \vec{B} experimentado por el electrón, se escribe como:

$$\vec{B} = -\frac{1}{c}\vec{v} \times \vec{E} = -\frac{1}{m_e c}\vec{p} \times \vec{E} = \frac{1}{m_e c}\vec{E} \times \vec{p} \quad (59)$$

en donde $\vec{p} = m_e \vec{v}$ es el momento lineal del electrón y \vec{E} es el campo eléctrico generado por el protón y se expresa como: $\vec{E}(\vec{r}) = (e\vec{r}/r^3)$. En general, cuando el electrón se mueve bajo la acción de un potencial central originado por el núcleo $V(r) = -e\phi(r)$, el campo eléctrico toma la forma:

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\phi(r) = \frac{1}{e}\vec{\nabla}V(r) = \frac{1}{e} \frac{r^\rightarrow}{r} \frac{dV}{dr}. \quad (60)$$

Entonces, al sustituir (60) en (59), se obtiene que el campo magnético del núcleo desde el sistema de referencia del electrón es:

$$\vec{B} = \frac{1}{m_e c}\vec{E} \times \vec{p} = \frac{1}{em_e c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{r} \times \vec{p} = \frac{1}{em_e c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \quad (61)$$

con $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, siendo éste el momento angular del electrón. \vec{B} ejerce un efecto de torque en el espín del electrón cuyo momento magnético tiende a alinearse a lo largo de la dirección del campo. La interacción entre el momento dipolar magnético del electrón μ_s , con el campo magnético \vec{B} del núcleo, esta dada como:

$$\hat{H}_{SO} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = \frac{e}{m_e c} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L}. \quad (62)$$

La expresión anterior nos da una energía que resulta ser el doble de lo que se observa experimentalmente para la interacción espín-orbita. Esto es debido a que la energía es calculada desde el sistema de referencia del electrón, el cual es un sistema de referencia no inercial, pues el electrón presenta una aceleración mientras se mueve alrededor del núcleo. Por lo tanto, es necesario hacer una transformación hacia el sistema de referencia del núcleo, que involucra una transformación relativista de velocidades, es decir, una transformación de Lorentz.

Al aplicar la transformación de Lorentz se origina un movimiento adicional resultado del movimiento de precesión de $\vec{\mu}_S$, conocido como precesión de Thomas (Zettili, 2009). Esto conduce a una reducción en la energía de interacción por un factor de 2, en consecuencia, la ec. (62) se reescribe como:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L}. \quad (63)$$

Debido a que la expresión anterior se obtuvo a partir de un tratamiento clásico, es necesario reemplazar las variables con su correspondiente operador para obtener una expresión adecuada para la mecánica cuántica,

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{S} \cdot \hat{L}. \quad (64)$$

En el caso particular del átomo de hidrógeno $V(r) = -e^2/r$ y $dV/dr = e^2/r^2$, de modo que (64) se reescribe de la forma:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \hat{S} \cdot \hat{L}. \quad (65)$$

La ec. (65) es la energía debido al efecto espín-orbita, de tal forma que la contribución de la interacción espín-órbita en un átomo de hidrógeno es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2m_e^2 c^2 r^3} \hat{S} \cdot \hat{L} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SO}. \quad (66)$$

La interacción espín-orbita es responsable de fenómenos como: efecto Hall anómalo, la estructura fina, magnetorresistencia anisotrópica y la anisotropía magnética perpendicular (Manchon & Belabbes, 2017). En la siguiente sección se introduce este último efecto.

2.2.2. Anisotropía magnética perpendicular

La descripción de este fenómeno físico, se inicia enunciando brevemente los tipos de magnetismo. La naturaleza ferromagnética de los materiales, surge a partir de la alineación paralela del espín de los electrones, en zonas llamadas dominios magnéticos. En cada dominio magnético, los espines se orientan en una dirección particular que resulta ser la más favorable energéticamente, es decir, la configuración minimiza su energía magnetostática, que se origina debido a la interacción dipolo-dipolo del espín de

los electrones (Ono & Shinjo, 2014). En la Fig. 4, se observa que la orientación de los espines de cada dominio es diferente, de modo que la suma neta del momento magnético es diferente de cero. Cuando esto sucede se trata de un material ferromagnético. Por el contrario, cuando el momento magnético neto es cero, entonces se dice que es un material antiferromagnético. En materiales ferromagnéticos, al aplicar un campo magnético externo \vec{B} , los espines se orientan en la dirección de \vec{B} . Cuando el campo magnético es retirado, no todos los espines vuelven a su posición original, de modo que el material queda magnetizado.

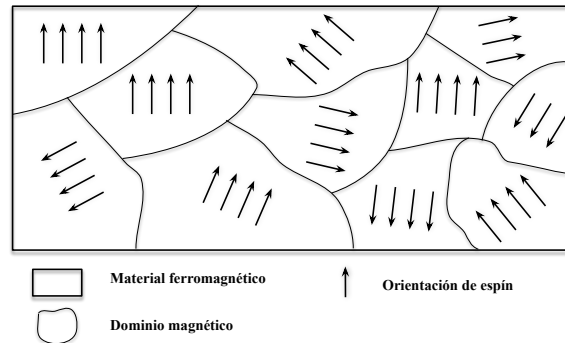


Figura 4. Dominios en un material ferromagnético

Por otra parte, hay materiales en donde el valor de esta suma es muy pequeña, en ese caso se habla de materiales ferrimagnéticos. En general, en la Fig. 5, se observan diferentes formas en la cual los espines pueden alinearse y su respectiva cualidad magnética. Algunos ejemplos de materiales ferromagnéticos son el Co, Mn, Fe y Ni. En cuanto a materiales antiferromagnéticos el MnO, MnS, MnTe y MnF₂ son algunos ejemplos. Por otro lado, el ejemplo más conocido de ferrimagnético es la magnetita Fe₃O₄ (Kittel C., 2005).

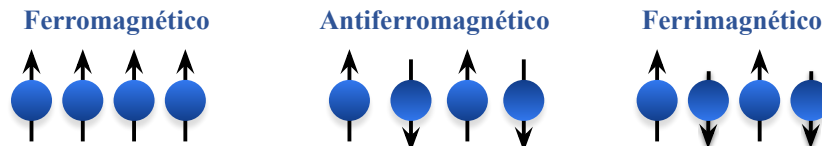


Figura 5. Alineamiento del espín de los electrones y su naturaleza magnética. La suma neta del momento magnético del material ferromagnético es diferente de cero, mientras que en el antiferromagnético todos los electrones se encuentran apareados, de modo que no hay un momento magnético resultante. En el caso del material ferrimagnético, existe un momento magnético total pequeño, ya que el espín de los electrones se orientan en direcciones opuestas pero con diferente magnitud.

La anisotropía magnética es la dependencia de las propiedades magnéticas en la dirección del campo aplicado respecto con la red cristalina. Dependiendo de la dirección del campo magnético que se aplica

sobre el material, éste deberá tener una mayor o menor intensidad para alcanzar una magnetización máxima. La magnetización de saturación es la magnetización máxima que pueden alcanzar los materiales ferromagnéticos, la cual depende de la alineación relativa de los momentos magnéticos del espín de los electrones del material.

El efecto PMA ocurre cuando una corriente polarizada de electrones I_o , atraviesa perpendicularmente un material ferromagnético, de modo que los espines de dicho material se alinean en la misma dirección que I_o . Cuando los electrones se alinean en la dirección z , entonces se dice que energéticamente es más favorable que el material sufra una magnetización en esa dirección. A esta dirección se le conoce como eje de fácil magnetización ya que corresponde a la dirección en la cual la susceptibilidad magnética tiene un valor máximo.

Por otro lado, la energía anisotrópica magnética (MAE, por sus siglas en inglés) se define como la diferencia entre las energías en el estado base debido a la rotación del campo magnético (dirección de magnetización), ec. (67),

$$MAE = E_i - E_j \quad (67)$$

en donde i y j denotan una dirección en particular.

En metales de transición, el principal origen de la MAE es el efecto espín-orbita y de acuerdo con Burket et al., su valor puede ser afectado debido a la baja coincidencia entre las superficies e interfases, así como el efecto de hibridación que sucede entre las capas adyacentes magnéticas (o no magnéticas), las cuales se vuelven muy importantes al disminuir el grosor de las capas (Burkert et al., 2004). Otro aspecto importante a considerar es la periodicidad del sistema, ya que ésta puede afectar directamente el valor de la MAE, así como la dirección de fácil magnetización (Galanakis et al., 2000).

2.2.3. Efecto de torque por transferencia de espín

En los dispositivos MTJ, la capa ferromagnética F_A , posee una magnetización fija, es decir, el espín de los electrones dentro del material A (e_a) mantiene una misma dirección y ésta no cambia. Por el contrario, en el material F_B , la magnetización es libre, lo cual indica que la orientación del espín de los electrones (e_b) puede modificarse libremente. Por otro lado, la capa aislante, es un material no

ferromagnético con un grosor inferior al camino libre de los electrones. Esta descripción se puede observar en la Fig. 6.

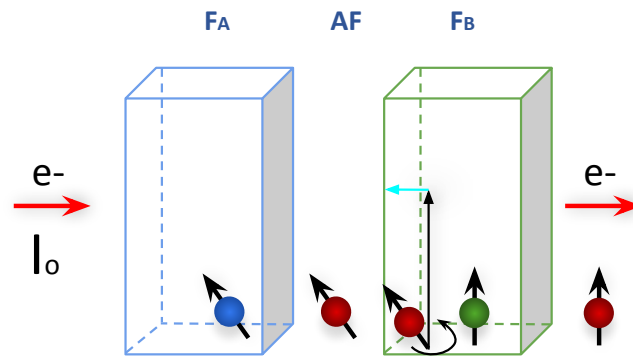


Figura 6. Efecto de torca por transferencia de espín.

Cuando una corriente I_o incide de manera perpendicular sobre F_A , los electrones que atraviesan al material, se polarizan en la misma dirección que e_A . Explicado de otra manera, únicamente los electrones con la misma dirección de espín que en A, pueden llegar a la capa aislante AF.

Al llegar a la capa antiferromagnética, sucede un efecto túnel, mediante el cual la corriente de electrones pasan de F_A a F_B . Este efecto se debe, en principio, al tamaño de la capa aislante y es por esta misma razón que el espín de los electrones no cambia al atravesar AF. Una vez que los electrones llegan a F_B , sucede una interacción de intercambio en el cual la magnetización de la corriente de electrones se orienta en la dirección de espín de e_B . Este efecto implica la pérdida del componente transversal del momento angular de la corriente de electrones. A modo de compensación, sucede un efecto de torque lo que resulta en una alineación de F_B con F_A . De este modo, la magnetización de la capa libre puede ser controlada directamente a partir de la transferencia del momento angular de espín de la corriente polarizada que la atraviesa (Chappert et al., 2007; Locatelli et al., 2013).

El efecto descrito anteriormente es usado para la lectura y escritura de información en memorias RAM. A las memorias RAM que funcionan a partir de este fenómeno físico, se les conoce como STT-MRAM.

2.2.4. Formalismos para el análisis de la estabilidad termodinámica

Cuando se trabaja con sistemas que tienen un número diferente de átomos de cada especie y se desea hacer una comparación energética, no es correcto hacer una comparación directa de sus energías. Razón por la cual, es necesario hacer uso de un formalismo que involucre el número de componentes del sistema. Por tal motivo, en este trabajo se realiza el análisis energético de las estructuras en cuestión a partir de dos formalismos: el formalismo de energía de formación de superficie (EFS) (Ponce-Pérez et al., 2018; Moreno H. et al., 2022) y el formalismo de energía de formación de interfaz (EFI) (Guerrero-Sánchez & Takeuchi, 2018b), los cuales son descritos a continuación.

2.2.4.1. Formalismo de energía de formación de superficie

Para comenzar con la descripción del formalismo de energía de formación de superficie (EFS), es necesario recordar conceptos básicos de termodinámica. En procesos que involucran la salida y entrada de partículas a un sistema, la energía que se necesita para que un átomo entre o salga es descrita a partir del potencial químico (μ). Otro concepto importante, es la energía libre de Gibbs (G), usada para conocer si un proceso es estable o no. Así pues, para un sistema abierto

$$G = U + PV - TS - \sum \mu_i n_i. \quad (68)$$

En DFT no se considera temperatura y $P \rightarrow 0$, por lo tanto $PV \rightarrow 0$ y $TS \rightarrow 0$. En consecuencia, (68) se escribe como: $G = U - \sum \mu_i n_i$.

Particularmente, en una estructura en forma de bloque, compuesta por n_A número de átomos A y n_B número de átomos B, la energía total del sistema AB se denota como E^{bloque} . Además, debido a que en DFT no se trabaja con la energía interna del sistema, entonces, $U \rightarrow E^{bloque}$, de modo que G se ve de la forma:

$$G = E^{bloque} - \mu_A n_A - \mu_B n_B. \quad (69)$$

Finalmente, la estabilidad de la superficie del bloque es descrita a través de la energía de formación

de superficie tal como lo se indica en la ec. (70); en donde A es el área del bloque y $\frac{1}{2A}$ es el factor que lo normaliza.

$$G \equiv EFS = \frac{1}{2A} \left\{ E^{bloque} - \mu_A n_A - \mu_B n_B \right\} \quad (70)$$

Por otra parte, se propone un reservorio constituido por una estructura en volumen + la superficie de ésta. Luego, se considera que la superficie puede intercambiar átomos de A y B con la estructura en bulto sin una dirección preferencial, es decir, el sistema se mantiene en equilibrio termodinámico. Esta condición de equilibrio queda resumida en la ec. (71)

$$\mu_{AB}^{vol} = \mu_A + \mu_B \quad (71)$$

donde μ_{AB} indica el potencial químico del compuesto AB; mientras que μ_A y μ_B denotan el potencial químico del componente A y B, respectivamente.

La condición de equilibrio termodinámico también implica que el potencial químico de la estructura AB en volumen sea igual al potencial químico de los reactivos menos la entalpía de formación. A comparación de la ec. (71), aquí no se consideran los estados fundamentales de los átomos, sino su estado en volumen. Además, es necesario considerar que, para la formación de la estructura en volumen, fue necesario una energía de formación, la cual esta contenida en ΔH , y razón por la cual es necesario restar dicho valor, como se muestra en la ec. (72).

$$\mu_{AB}^{vol} = \mu_A^{vol} + \mu_B^{vol} - \Delta H \quad (72)$$

Esta última ecuación es de mucha utilidad, ya que a través de ella es posible encontrar el rango de valores que toma μ_{AB}^{vol} cuando el sistema esta en equilibrio.

Ahora bien, para obtener la forma explícita de (70), se inicia definiendo la diferencia de potencial químico, $\Delta\mu_{AB} = \mu_A - \mu_B$. Luego, usando esta diferencia y la ec. (71), se obtienen las siguientes dos expresiones para μ_A

$$\mu_A = \mu_{AB}^{vol} - \mu_B \quad (73)$$

y

$$\mu_A = \Delta\mu_{AB} + \mu_B \quad (74)$$

La ec. (73) se iguala con (74) y al resolver se obtiene que $2\mu_B = \mu_{AB}^{vol} - \Delta\mu_{AB}^{vol}$. Un análisis similar se hace para llegar a $2\mu_A = \mu_{AB}^{vol} + \Delta\mu_{AB}^{vol}$. Finalmente, al sustituir $2\mu_A$ y $2\mu_B$ en (70) y hacer el álgebra correspondiente, se llega a

$$EFS = \Omega_{AB} = \frac{1}{2A} \left\{ E^{bloque} - \frac{1}{2}\mu_{AB}^{vol}(n_A + n_B) - \frac{1}{2}\Delta\mu_{AB}^{vol}(n_A - n_B) \right\}. \quad (75)$$

Como se menciona al inicio de esta sección, la energía de superficie de cada estructura deber tener en consideración al número de átomos de cada especie que la componen.

2.2.4.2. Formalismo de energía de formación de interfase

Para dar inicio a la descripción del formalismo de energía de formación de interfase (EFI) es fundamental detallar el sistema de estudio. A comparación del formalismo anterior, aquí se consideran tres bloques: bloque I, bloque II y bloque III. Los bloques I y III están constituidos por los átomos de tipo C y D, mientras que el bloque II está formado por los átomos de la especie A y B. Al unir al bloque I y II, se forma una interfase AB/CD; a su vez, el bloque II se mantiene contacto con el bloque III en el extremo opuesto. Dicho esto, el cambio de energía del sistema bloque I + bloque II + bloque III, al pasar de bloques individuales a un bloque en conjunto, es:

$$\Delta E = E_{AB/CD}^{bloque\ t} - 2E_{CD}^{bloque} - E_{AB}^{bloque} \quad (76)$$

donde $E_{AB/CD}^{bloque\ t}$ indica la energía del bloque total. Además, de acuerdo con (70), $E_{CD}^{bloque} = \mu_C n_C + \mu_D n_D + 2A\Omega_{CD}$. Por otra parte, de acuerdo con la descripción del sistema

$$E_{AB/CD}^{bloque} = 2(\mu_C n_C + \mu_D n_D) + (\mu_A n_A + \mu_B n_B) + 2A\Omega_{AB} + 2A\Gamma_{AB/CD} \quad (77)$$

en donde $\Gamma_{AB/CD}$ designa la energía de formación de interfaz. Por último, al sustituir (77) en (76)

y usando la forma de E_{AB}^{bloque} y E_{CD}^{bloque} , respectivamente, la energía de formación de interfaz adopta la forma:

$$\Gamma_{AB/CD} = \frac{\Delta E}{2A} + \Omega_{AB} + \Omega_{CD}. \quad (78)$$

En esta última expresión, por conveniencia se usó $B = D$.

Capítulo 3. Metodología científica

En este capítulo se describe el proceso llevado a cabo para la obtención de las estructuras relajadas de MnAl y CoAl, así como precursores. También se presentan las diferentes estructuras de estudio. Para ello es necesario describir el método de súper celda, a través del cual se construyen las estructuras MnAl y CoAl con diferente terminación. Asimismo, se presentan los modelos de interfaz propuestos para su análisis energético y estructural.

Los cálculos necesarios para el análisis energético de cada estructura en volumen y en superficie, se realizan mediante la teoría del funcional de la densidad. La cual se trabaja a través de la paquetería de simulación Vienna Ab initio (VASP, por sus siglas en inglés). VASP es un paquete computacional para el modelado y simulación de materiales a escala atómica, basado en primeros principios (G. Kresse y D. Joubert, 1999). La descripción de las energías de correlación e intercambio se hace por medio de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y el pseudopotencial que se usa es Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). El cual permite obtener buenos resultados, en especial para la obtención del parámetro de red en estructuras cristalinas (Orio et al., 2009). El criterio de convergencia empleado es 1×10^{-4} para las estructuras en volumen y superficie; y 1×10^{-8} para el cálculo del MAE. El análisis de la información obtenida a partir de los cálculos efectuados en VASP es realizado a través de diferentes softwares de acceso libre.

Como recurso computacional se dispuso de la supercomputadora Miztli, a la cual se accede de manera remota. Miztli es una supercomputadora que cuenta con la capacidad de procesamiento que exigen los cálculos en el desarrollo de este proyecto. Pertenece a la UNAM y se encuentra de manera física en la Dirección de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC).

3.1. Relajación de estructuras en superficie y volumen

Para el estudio de la estabilidad superficial de las estructuras L_{10} -MnAl y B_2 -CoAl, así como de la interfaz entre ellas, es necesario hacer previamente una relajación del material en volumen. La relajación del material se realiza con la finalidad de encontrar los parámetros bajo los cuales su energía alcanza un mínimo y de esta forma garantizar la estabilidad del material.

El proceso de relajación consiste en hacer una variación en la energía de corte, mallado de puntos K y parámetro de red. Para la energía de corte se busca que el valor de E_{cut} se comporte prácticamente

de manera lineal respecto a la energía total del sistema (E_{tot}). Del mismo modo, en la variación de los puntos K se busca que E_{tot} establezca a un valor dado de energía. La elección de los puntos K se hace de acuerdo con la configuración del sistema. En lo que respecta a la variación del parámetro de red, se buscan aquellos valores bajo los cuales E_{tot} llegue a un valor mínimo. Este proceso se realiza para la celda unitaria de α -Mn, Al y Co, las cuales se observan en la Fig. 7. Los parámetros obtenidos después del proceso de relajación se muestran en la Tabla 1.

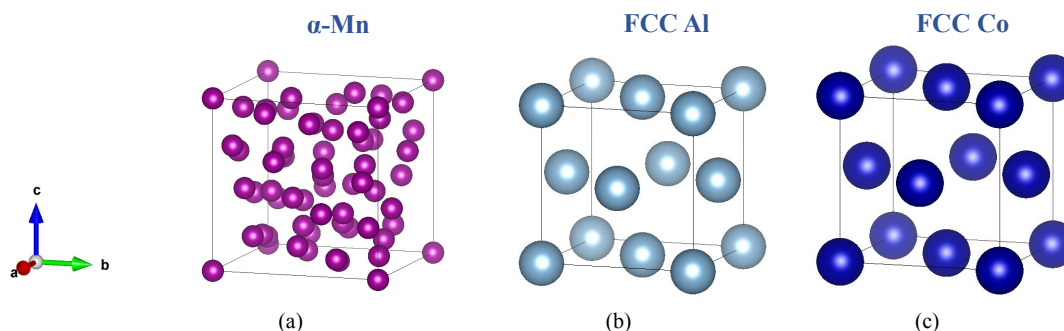


Figura 7. Celda unitaria de: (a) Mn, (b) Al y (c) Co. Cada celda unitaria consiste en 58, 4 y 4 átomos, respectivamente. Las posiciones y color de las esferas indican el tipo y la posición de cada átomo en la celda unitaria. La construcción de las celdas se realizó a través del uso del software libre VESTA (Momma and Izumi, 2008).

Tabla 1. Parámetros usados para el cálculo de energías de cada las estructura.

Estructura	Energía de Corte (eV)	Puntos K
α -Mn	450	5x5x5
FCC Al	450	7x7x7
FCC Co	450	8x8x8
L_{10} -MnAl	450	10x10x10
B_2 -CoAl	450	10x10x10

Posterior a la relajación de los precursores, se optimizan las estructuras L_{10} -MnAl y B_2 -CoAl en volumen. La fase L_{10} del MnAl, deriva de la fase cubica centrada en las caras (FCC). Dos de sus caras, así como las esquinas de la celda unitaria están ocupadas por átomos de Al, en las caras restantes se encuentran situados átomos de Mn, ver Fig. 8(a). Por otro lado, la fase B_2 que presenta el CoAl, es una fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con un átomo de Co en el cuerpo y átomos de Al en las cuatro esquinas de la celda.

Recordando que uno de los cometidos de este trabajo es el estudio de la interfaz CoAl/MnAl, es necesario disminuir en la medida de lo posible la no coincidencia entre ambas superficies. Sin embargo, de acuerdo con la descripción anterior, es evidente que existe una diferencia entre las fases del CoAl y

MnAl. Por tal motivo, es necesario hacer un ajuste de la celda unitaria de CoAl. Este ajuste consiste en una rotación de ejes de 45° con respecto al eje a , como se observa en la Fig. 9. El cambio de celda unitaria a partir de los nuevos ejes a' y b' se puede apreciar en la Fig. 10; una vista lateral se observa en la Fig. 8(b). La energía de corte y puntos K usados para el cálculo de energías, se presentan en la Tabla 1.

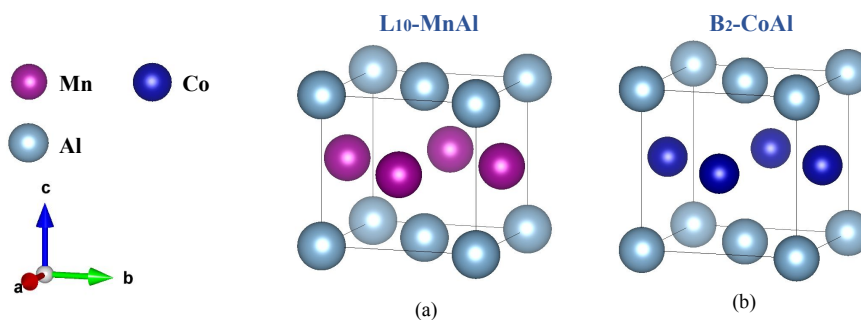


Figura 8. (a) Celda unitaria de L_{10} -MnAl que contiene dos átomos de Al y dos átomos de Mn. (b) Celda unitaria de B_2 -CoAl después de una rotación de ejes. La estructura contiene dos átomos de Al y dos átomos de Co.

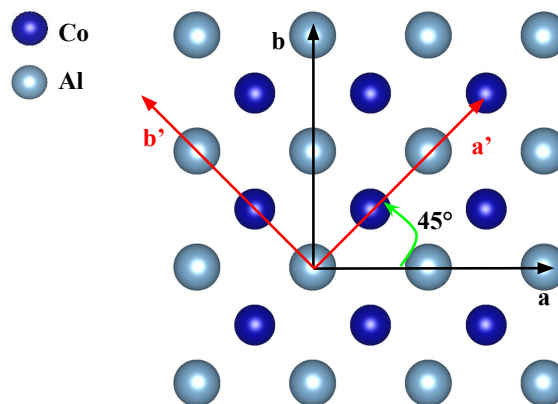


Figura 9. Rotación de 45° de los ejes a y b de CoAl que da origen a los ejes a' y b' , respectivamente. Vista superior.

Luego que el material en volumen se ha optimizado, se construyen las estructuras que son usadas para estudiar la terminación superficial de cada una. El método que se sigue para construir las estructuras es el método de la súper celda. Este método consiste en construir una estructura con un volumen mayor al de la celda unitaria manteniendo sus condiciones de periodicidad. De este modo, el sistema se modela manteniendo sus propiedades periódicas. Además, es necesario que la celda contenga un espacio vacío

de al menos 15 Å para evitar interacciones entre una superficie y otra.

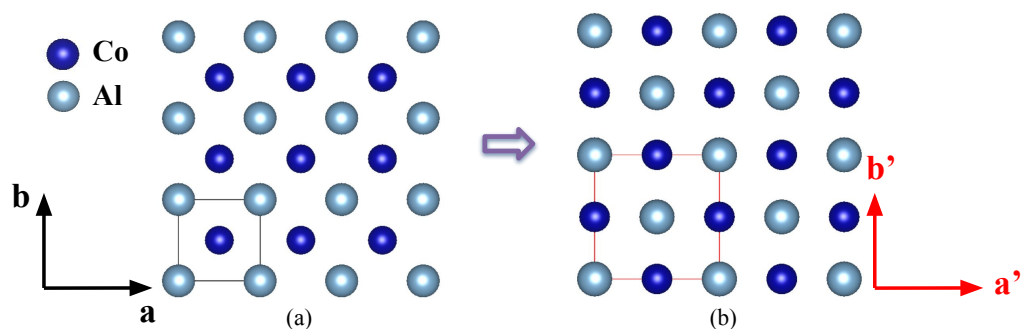


Figura 10. Vista superior del cambio de celda unitaria bajo una rotación de ejes de 45°. (a) celda unitaria respecto a los ejes originales. (b) celda unitaria generada a partir de la rotación de ejes.

En la Fig. 11 se observan las dos estructuras de MnAl con átomos de Al y Mn en su última capa, respectivamente. Análogamente, en la Fig. 12, se observa que para el CoAl las terminaciones posibles son Co y Al. En las cuatro estructuras se consideró una simetría de inversión, ya que ésta permite reducir costos computacionales al hacer cálculos DFT.

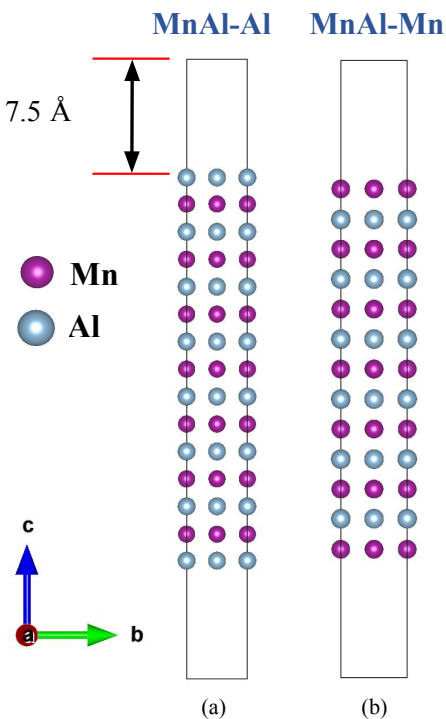


Figura 11. Estructura MnAl con dos diferentes terminaciones. El modelo (a) está constituido por 7 capas de Mn y 8 de Al que se traducen en 14 átomos de Mn y 16 átomos de Al. Con parámetros de red $a, b=3.88$ Å y $c=39.5$ Å. Para el caso del modelo (b), la celda contiene 7 capas de Mn y 6 capas de Al, con 14 átomos de Mn y 12 de Al. Con parámetros de red $a, b=3.88$ Å y $c=36$ Å. En la parte superior e inferior de ambas celdas hay un espacio vacío de 7.5 Å.

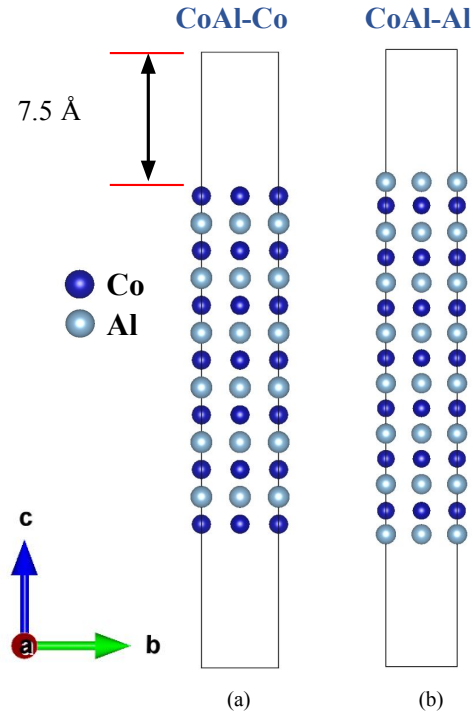


Figura 12. Estructura CoAl con dos diferentes terminaciones. El modelo (a) está constituido por 7 capas de Mn y 8 de Al que se traducen en 14 átomos de Mn y 16 átomos de Al. Con parámetros de red $a, b=4.03 \text{ \AA}$ y $c=34.96 \text{ \AA}$. Para el caso del modelo (b), la celda contiene 7 capas de Mn y 6 capas de Al, con 14 átomos de Mn y 12 de Al; con parámetros de red $a, b=4.03 \text{ \AA}$ y $c=32.11 \text{ \AA}$. En la parte superior e inferior de ambas celdas hay un espacio vacío de 7.5 \AA .

3.2. Estabilidad termodinámica de las diferentes terminaciones CoAl y MnAl

Para investigar la estabilidad de las superficies de L_{10} -MnAl y B_2 -CoAl con diferentes terminaciones, es necesario hacer uso del formalismo de energía de formación de superficie. Se ha elegido este formalismo debido a que la configuración de cada estructura tiene un número diferente de átomos, motivo por el cual no resulta factible hacer una comparación directa entre sus energías (Maldonado-López et al., 2021; Noguerón et al., 2020). Usando el formalismo EFS, la estabilidad de las superficies se determina únicamente a partir del potencial químico μ . De modo que se podrá hacer una comparación energética entre los diferentes modelos para encontrar cuál es el de mínima energía.

En el caso particular del MnAl, se usa $A = Mn$ y $B = Al$ en la ec. (70), de modo que la energía de formación de superficie se obtiene a partir de la expresión:

$$EFS = \Omega_{MnAl} = \frac{1}{2A} \left\{ E^{bloque} - \frac{1}{2} \mu_{MnAl}^{vol} (n_{Mn} + n_{Al}) - \frac{1}{2} \Delta \mu_{MnAl}^{vol} (n_{Mn} - n_{Al}) \right\} \quad (79)$$

una expresión similar se genera para CoAl.

3.3. Modelos propuestos para el estudio de la interfaz CoAl/MnAl

Una vez que se conoce cuál es la terminación más estable de cada estructura, se estudia la interfaz entre L_{10} -MnAl y B_2 -CoAl, para lo cual se proponen ocho modelos de interfaz. En general, se tienen cuatro interfases: (i) Al-Al, (ii) Al-Mn, (iii) Co-Al y (iv) Co-Mn. Cada modelo es propuesto de acuerdo con los puntos de alta simetría del CoAl. En la Fig. 13(a) se muestra la celda unitaria de CoAl en donde se identifican estos puntos.

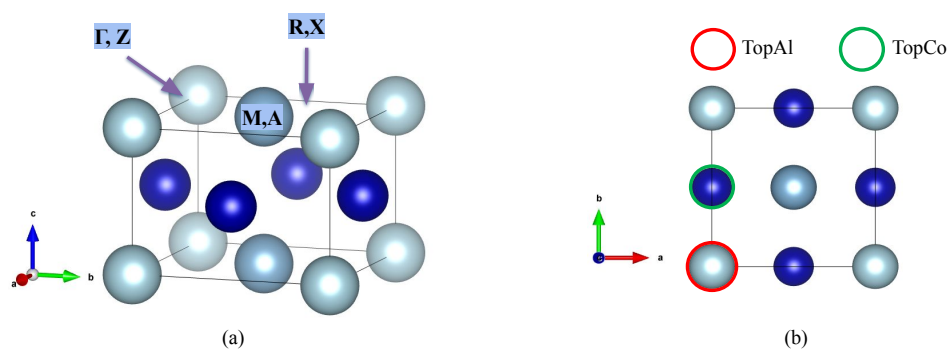


Figura 13. Posiciones de alta simetría del CoAl. (a) Vista lateral y (b) Vista superior.

Las coordenadas fraccionarias de cada punto se presentan en la Tabla 2. De acuerdo con la Fig. 13, las coordenadas Γ , Z , M y A , son equivalentes; del mismo modo que R y X , representan las mismas posiciones. Por lo tanto, únicamente se consideran dos puntos de alta simetría: Γ y X .

Tabla 2. Puntos de alta simetría en coordenadas fraccionarias

Punto de alta simetría	Coordenadas fraccionarias
Γ	$(0, 0, 0)$
Z	$(0, 0, \frac{1}{2})$
M	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
A	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
R	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
X	$(0, \frac{1}{2}, 0)$

Los puntos de alta simetría designan las posiciones en las cuales los átomos de Mn (Al) de MnAl en su primera capa, se posicionan sobre la última capa de Co (Al) de CoAl. En la Fig. 13(b) se observa

una vista superior de las dos posiciones a considerar. A la primera se le asigna el nombre de TopAl. Esta posición indica que los átomos de Mn o Al, tal sea el caso, serán dispuestos sobre los átomos de Al de CoAl, la cual es señalada con rojo, es decir, las coordenadas fraccionarias para Mn (Al) en \vec{a} y \vec{b} son las mismas que las coordenadas de Al de CoAl. Por otra parte, la segunda posición se encuentra indicada con verde y consiste en posicionar a los átomos de la primera capa de MnAl sobre los átomos de Co, por lo cual recibe el nombre de TopCo. Dicho de otro modo, las coordenadas fraccionarias de Mn (Al) en \vec{a} y \vec{b} son las mismas que las coordenadas de Co de CoAl. Por tal motivo, para cada interfaz propuesta hay dos formas en la cual los átomos pueden ser posicionados, esto genera ocho interfases. El bloque completo de cada interfaz se presenta en la Fig. 14. Como se observa, cada bloque presenta una simetría de inversión para reducir costos computacionales.

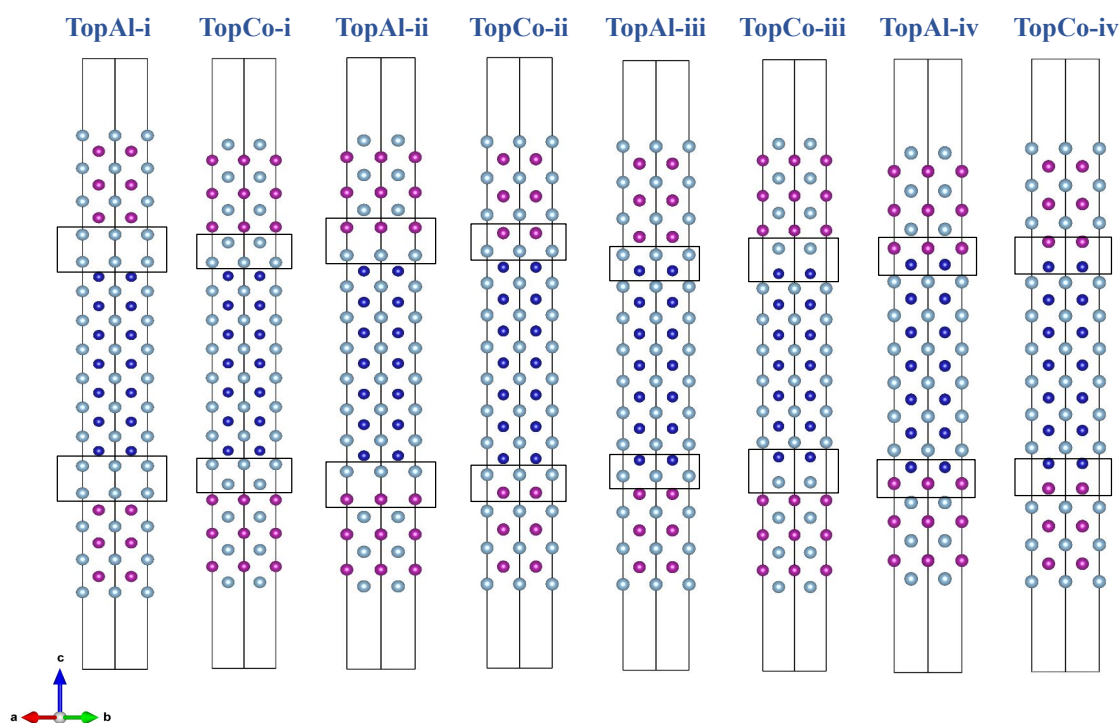


Figura 14. Interfases propuestas de CoAl/MnAl. La nomenclatura TopAl-x y TopCo-x, con $x=i, ii, iii$ y iv indican una interfaz Al-Al, Al-Mn, Co-Al y Co-Mn, respectivamente. De izquierda a derecha, el modelo TopAl-i consiste en una interfaz Al-Al, en donde los átomos de Al del MnAl se posicionan sobre la última capa de átomos de Al del CoAl. En TopCo-i los átomos de Al de la primera capa del MnAl se ubican sobre los átomos de Co del CoAl, y así sucesivamente. El recuadro negro en cada modelo, señala la interfaz CoAl/MnAl.

Cada bloque fue construido usando el método de la súper celda y se usó un espacio vacío de 7.5 \AA en cada extremo. El número de átomos de cada especie, así como el tamaño de celda se presenta en la Tabla 3. En cada estructura el parámetro de red a y b tienen un valor de 4.03 \AA , de modo que el único parámetro que cambia de bloque a otro, es c . Por otro lado, los criterios de convergencia para el cálculo

de energías son: mallado de puntos K de $10 \times 10 \times 1$ y $E_{cut} = 450$ eV.

Tabla 3. Número de átomos y parámetro de red c , de cada modelo de interfaz

Bloque	Número de átomos			Parámetro de red c (Å)
	Co	Al	Mn	
TopAl-i	14	32	12	60.16
TopCo-i	14	32	12	60.16
TopAl-ii	14	28	12	56.87
TopCo-ii	14	28	12	54.44
TopAl-iii	14	28	12	54.85
TopCo-iii	14	28	12	57.03
TopAl-iv	14	24	12	51.90
TopCo-iv	14	24	12	53.45

3.4. Estabilidad termodinámica de la interfaz CoAl/MnAl

La estabilidad termodinámica de cada estructura de la Fig. 14, es evaluada a partir del formalismo de energía de formación de interfaz, (Guerrero-Sánchez y Takeuchi, 2018). El cálculo de la EFI se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\Gamma_{CoAl/MnAl} = \frac{\Delta E}{2A} + \Omega_{CoAl} + \Omega_{MnAl} \quad (80)$$

con $\Delta E = E_{CoAl/MnAl}^{bloque} - 2E_{MnAl}^{bloque} - E_{CoAl}^{bloque}$. Para obtener el valor de E_{MnAl}^{bloque} , es preciso calcular la energía de cada bloque de MnAl por separado. Para estos cálculos el mallado de puntos K es $10 \times 10 \times 5$ y $E_{cut} = 450$ eV.

3.5. Cálculo de la energía magnética anisotrópica

Para el cálculo de la MAE (Moreno H. et al., 2022), se hicieron cálculos no colineales. Los cálculos de esta naturaleza, implican que el espín de los electrones son orientados en diferentes direcciones. De manera particular, en este trabajo se consideraron tres direcciones de magnetización. La primera es fuera del plano, es decir, perpendicular al plano del material a lo largo de la dirección [001]. La segunda y

tercera son direcciones dentro del plano, es decir, paralelos al plano del material a lo largo de la dirección [100] y [110], respectivamente.

Además, es necesario hacer cálculos considerando la interacción espín-orbita lo cual teóricamente implica un término extra en el Hamiltoniano del sistema. Al variar la dirección del momento magnético de cada electrón, es posible identificar la dirección favorable de magnetización, lo cual se calcula a partir de la diferencia de energías que resultan de cada sistema.

Capítulo 4. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo. Se comienza presentando los resultados de la relajación de las estructuras. Posteriormente, se da a conocer la información relacionada con la terminación más estable del CoAl y MnAl. Enseguida, se hace una descripción de los resultados obtenidos respecto a la interfaz más estable. Finalmente, el cálculo de la anisotropía magnética perpendicular se presenta en el último apartado de este capítulo.

4.1. Análisis estructural

Los parámetros de red a , b y c que se obtuvieron en este trabajo se registraron en la Tabla 4. Los valores encontrados para cada estructura corresponden con los datos experimentales (y de cálculos DFT) reportados en la literatura. Para el caso del L_{10} -MnAl, la diferencia de los valores a , b obtenidos en este trabajo y el experimental es de 0.05 Å, para c la diferencia es de 0.10 Å. Lo cual representa una discrepancia del 1.27 % y 2.79 %, respectivamente. Para el caso del Co, la diferencia es del 1.7 % en los tres parámetros de red. Mientras que para el Al, α -Mn y B_2 -CoAl, la diferencia entre parámetros de red es menor al 1 %.

Tabla 4. Parámetro de red encontrado a partir del proceso de relajación de las estructuras. *Datos experimentales obtenidos de Takeuchi et al. (2022). **Datos obtenidos Guerrero-Sánchez et al. (2015); Guerrero-Sánchez & Takeuchi (2018b)

Estructura	Parámetro de red (Å)		
	Este trabajo (DFT)	Experimental*	Teórico**
α -Mn	a, b, c=8.62	a, b, c=8.61	a, b, c=8.56
FCC Al	a, b, c=4.04	a, b, c=4.04	
FCC Co	a, b, c=3.46	a, b, c=3.52	
L_{10} -MnAl	a, b=3.88 y c=3.49	a, b=3.93 y c=3.59	a, b=3.89 y c=3.52
B_2 -CoAl	a, b, c=4.03	a, b, c=4.05	

Por otra parte, el modelo propuesto que resultó más estable se comparó con el trabajo experimental (Takeuchi et al., 2022). A partir de este análisis, se determinó que la estructura CoAl/MnAl propuesta en este trabajo, coincide con lo que obtuvieron en el experimento. En la Fig. 14 se presenta la imagen HRTEM (Takeuchi et al., 2022) de la interfaz CoAl/MnAl/MgO, así como los espectros obtenidos a partir de la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés). A través del análisis FFT, Fig. 15(a) y 15(e), se determinó que experimentalmente, el MnAl crece de manera preferencial en las direcciones [100] y [110]. Por otro lado, para el CoAl se identificó únicamente la dirección de crecimiento [100].

En la Fig. 15(c) y 15(d) se identifican las interfases CoAl(100)/MnAl(100) y CoAl(100)/MnAl(001), respectivamente.

De manera particular, en este trabajo el modelo propuesto más estable coincide con la interfaz CoAl(100)/MnAl(100) que Takeuchi et al., obtuvieron en el experimento. El modelo teórico correspondiente, se observa del lado izquierdo de la Fig. 15.

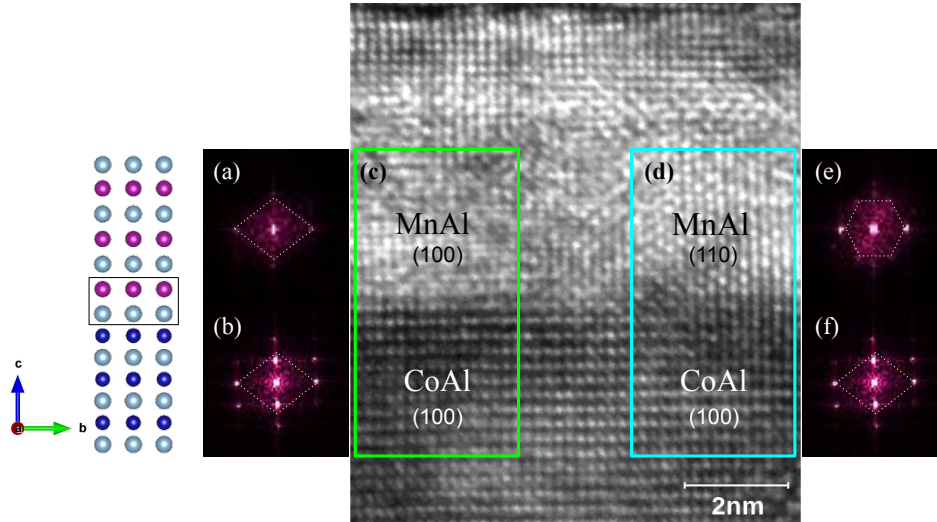


Figura 15. Las imágenes FFT (a) y (b) corresponden a la zona de MnAl y CoAl de (c). (e) y (f) corresponden a la zona de MnAl y CoAl de (d). Del lado izquierdo se presenta el modelo teórico de interfaz CoAl(100)/MnAl(100).

4.2. Terminación más estable de la superficie CoAl y MnAl

En la Fig. 16 se presenta la gráfica de la energía de formación de superficie σ , de las diferentes terminaciones de CoAl y MnAl, respectivamente. En general, en ambas gráficas se consideraron condiciones "ricas" en un compuesto y "pobres" en otro. Tales condiciones se establecen en los límites de valores permitidos de $\Delta\mu$, los cuales se obtienen a partir de la entalpía de formación ΔH . El valor calculado de la entalpía para el CoAl es $\Delta H_{CoAl} = \mu_{Co}^{vol} + \mu_{Al}^{vol} - \mu_{CoAl}^{vol} = 1.41 \text{ eV}$ y el reportado en la literatura es 1.22 eV y para MnAl es $\Delta H_{MnAl} = 0.53 \text{ eV}$ con un valor registrado en la literatura de 0.54 eV (Saal et al., 2013; Kirklin et al., 2015). Por lo tanto, $\Delta\mu \leq \pm 1.41 \text{ eV}$ y $\Delta\mu \leq \pm 0.53 \text{ eV}$ para CoAl y MnAl, respectivamente. Es importante resaltar, que en ambos sistemas $\Delta H > 0$, lo cual sugiere que en volumen CoAl y MnAl son estables.

De acuerdo con la Fig. 16(a) la estructura con terminación más estable de CoAl, es aquella que contiene átomos de Al en su última capa. En la gráfica, al punto de concentración máxima de Al

también le corresponde la concentración pobre de Co y se etiqueta como Al-rico; en cambio, al punto de concentración máxima de Co le corresponde la concentración pobre de Al y se le etiqueta como Co-rico. La línea verde que corresponde a la σ de CoAl con terminación en Al, presenta una pendiente positiva, caso contrario sucede con la estructura que termina en Co, que presenta una pendiente negativa y esta representada con una línea roja. El cambio de pendiente esta relacionado con la concentración de átomos de Al y Co en cada celda unitaria. Esto se debe a que la energía de Gibbs cambia a medida que la composición de una mezcla o compuesto experimenta la entrada o salida de átomos de alguno de sus compuestos. En otras palabras, al cambiar la concentración de Al y Co en CoAl-Al o CoAl-Co, la energía de formación de superficie necesaria para mantener estable al sistema aumenta o disminuye.

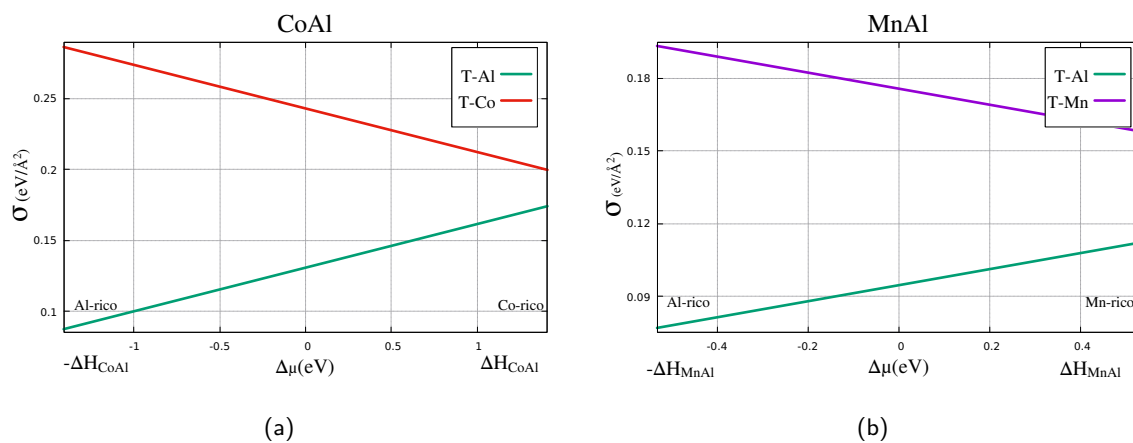


Figura 16. Gráfica de la energía de formación de superficie (σ) de: (a) terminación en Al (T-Al) y Co (T-Co) de CoAl. $\Delta\mu \leq \pm 1.41$ eV. (b) terminación en Al y Mn (T-Mn) de MnAl. $\Delta\mu \leq \pm 0.53$ eV

Bajo la premisa anterior, al incrementar la concentración de átomos de Co en CoAl-Al, σ aumenta y en consecuencia presenta una pendiente positiva. Asimismo, al aumentar la concentración de átomos de Co en CoAl-Co, σ disminuye, lo que se traduce en una pendiente negativa.

Por otra parte, en la Fig. 16(b) se observa que la terminación de MnAl que presenta una mayor estabilidad es la estructura cuya ultima capa consiste en átomos de Al. También, se observa un comportamiento similar al descrito anteriormente para el CoAl, es decir, MnAl-Al se vuelve menos estable al aumentar la concentración de Mn mientras que MnAl-Mn se hace más estable.

En resumen, en ambas estructuras CoAl y MnAl, la terminación más estable resulta en Al. Este comportamiento es similar al que se reporta en la literatura para CoGa (Noguerón et al., 2020).

4.3. Interfaz más estable entre CoAl y MnAl

En la Fig. 17 se presentan los planos de energía de formación de interfaz Γ , de cada uno de los modelos propuestos. En la gráfica se identifican cuatro condiciones de interés, relacionados con la concentración de átomos de cada especie. En este aspecto, el primero corresponde a condiciones ricas en Al tanto para MnAl como para CoAl, esto quiere decir, que en la construcción del bloque MnAl/CoAl/MnAl, se consideraron condiciones ricas en Al para la formación de MnAl y CoAl, respectivamente. La segunda consiste en concentraciones ricas en Mn para MnAl y ricas en Al para CoAl. Estos dos puntos son los extremos de la gráfica en la Fig. 18(a), que es una proyección de los planos de energía sobre el plano formado por los ejes Γ y $\Delta\mu_{MnAl}$ en el punto -4.5 eV de $\Delta\mu_{CoAl}$. En un segundo plano se presenta la proyección de las superficies de energía formados por el punto que corresponde a las concentraciones ricas en Al del MnAl y ricas en Co; y el punto que identifica a las condiciones ricas en Mn y Co, tal como se observa en la Fig. 18(b). Siguiendo con esta descripción, los puntos que dan origen a las proyección de planos en la Fig. 18(c), son el punto que corresponde a las concentraciones altas en Mn y pobres en Co; y el punto que identifica las condiciones ricas en Al de CoAl y pobre en Mn. Finalmente, en la Fig. 18(d) se observan los planos de energía proyectados en los puntos de concentración ricas en Co y rico en Mn, así como el punto de condiciones ricas en Al de MnAl y ricos en Co.

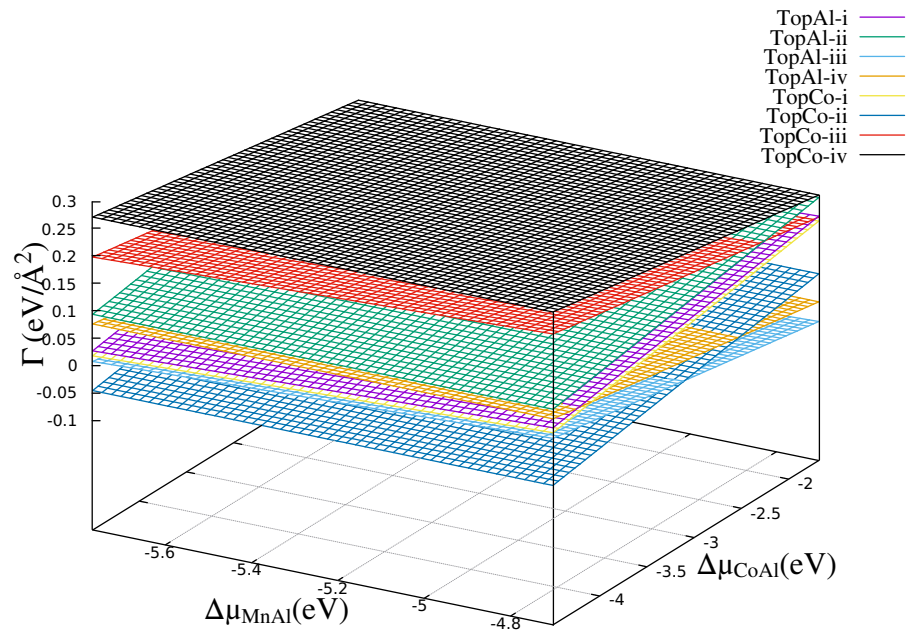


Figura 17. Planos de la energía de formación de interfaz de CoAl/MnAl

Como se observa en la Fig. 18(a), las estructuras con la interfaz más estables son los modelos TopCo-ii y TopAl-iii. En altas concentraciones de Al, topCo-ii resulta ser más estable que topAl-iii, sin embargo; después de que $\Delta\mu_{CoAl}$ toma un valor de -3.6 eV, la estabilidad de ambas estructuras se invierte, de modo que TopAl-iii se vuelve el modelo de menor energía en condiciones ricas en Co. Más aun, TopCo-iii se vuelve menos estable que TopAl-iv. Un comportamiento similar se identifica en la gráfica CoAl rico en Mn (Fig. 18(b)). En este caso, el cruce sucede cuando $\Delta\mu_{CoAl} = -3.09$ eV. Lo anterior, indica que dependiendo de las condiciones de crecimiento del bloque MnAl/CoAl/MnAl, es más factible encontrar una interfaz de naturaleza TopCo-iii o TopAl-iv.

Para TopCo-ii la interacción entre CoAl y MnAl ocurre entre la última capa de Al del CoAl y la primera capa de Mn del MnAl (Co-Al-Mn). En el caso de TopAl-iii, la interacción ocurre entre la última capa de Co del CoAl y la primera capa de átomos de Al del MnAl, lo que resulta en una interfaz Co-Al-Mn que es similar a la interfaz de TopCo-ii. Se observa también, que en ambas estructuras la periodicidad es la misma, de modo que se concluye que los dos modelos son idénticos, cuya diferencia radica en la naturaleza de la última capa de CoAl sobre la cual se deposita MnAl. Lo anterior, sugiere que la energía necesaria para mantener estable al sistema aumenta cuando la periodicidad del bloque de MnAl que se deposita sobre CoAl es diferente a la de éste.

Por otra parte, en la Fig. 18(c) el comportamiento de la energía de interfaz sigue la misma tendencia, pues TopCo-ii es la estructura de menor energía. A diferencia de lo que sucede en las gráficas de la Fig. 18(a) y 18(b), el valor de la energía de interfaz de TopCo-ii se mantiene constante, es decir, TopCo-ii es el modelo de menor energía tanto en condiciones ricas en Al como en Mn. También se observa, que la segunda estructura más estable es TopAl-iii. En cambio, a partir de la Fig. 18(d) se determina que a concentraciones ricas de Co, la estructura más estable es TopAl-iii seguido de TopAl-iv, la cual mantiene una energía constante, independiente de las diferentes condiciones en Al y Mn. En particular, cuando aumentan las concentraciones de Mn, TopAl-iii necesita una mayor energía para mantenerse estable, empero, su energía se mantiene por debajo de las energías de las otras estructuras. En contraste, se observa que en los cuatro planos de la Fig. 18, la estructura menos estable es TopCo-iv, la cual presenta una interfaz Al-Co-Mn-Al.

En general, se observa que para las interfases Al-Al y Al-Mn, las posiciones que resultan más estables es TopCo. Por el contrario, para las interfases Co-Al y Co-Mn, la disposición de átomos más estable es TopAl. Lo anterior señala que para cada una de las interfases las posiciones de los átomos de MnAl sobre los átomos de CoAl juega un papel importante en la estabilidad del sistema.

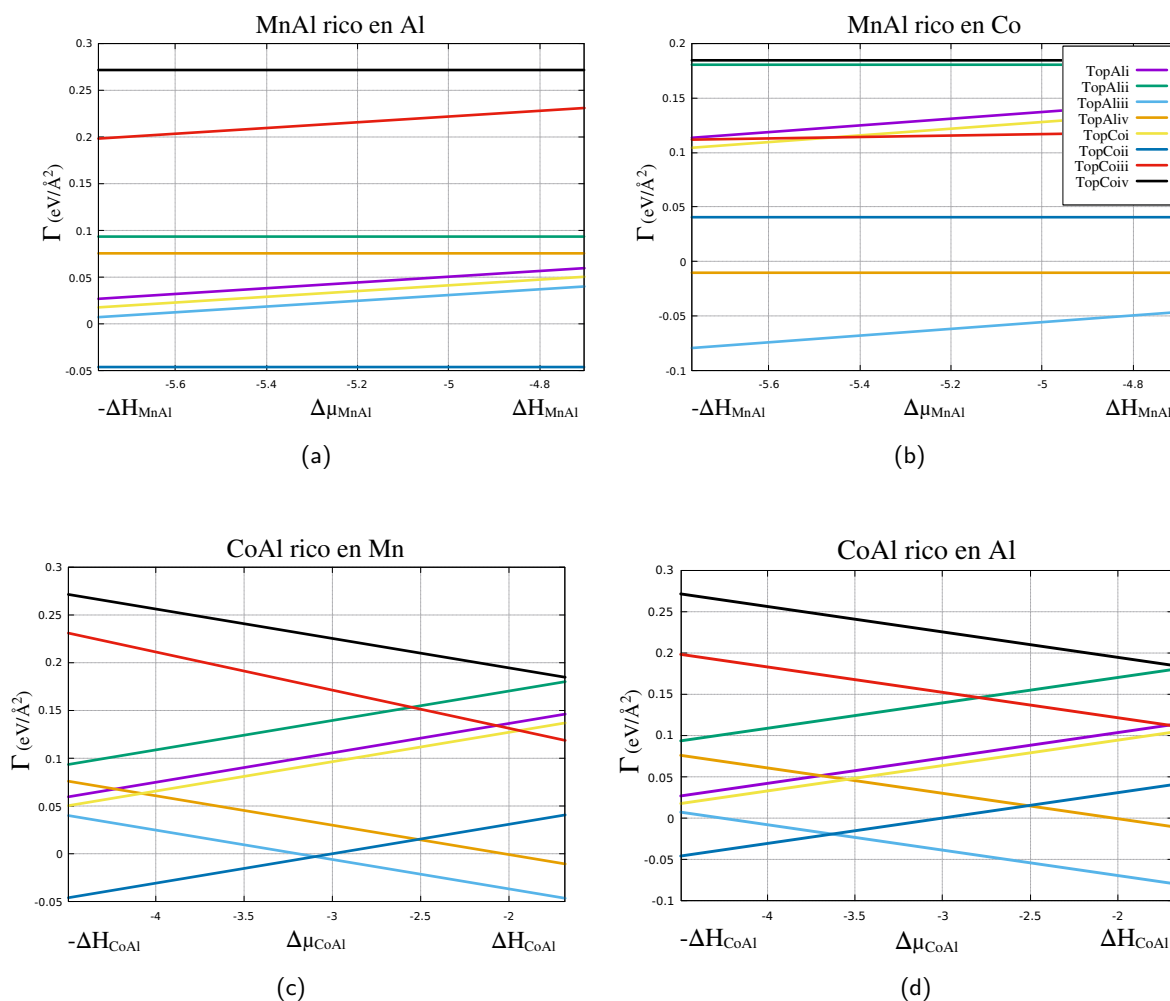


Figura 18. Proyección de los planos de energía de las diferentes interfaces propuestas. Cada proyección corresponde a cuatro condiciones distintas de crecimiento. (a) MnAl rico en Al y pobre en Co, (b) MnAl rico en Co y pobre en Al, (c) CoAl rico en Mn pero pobre en Al y (d) CoAl rico en Al y pobre en Mn. La simbología de colores es la misma para las 4 gráficas.

Los planos de energía de las interfaces más estables TopCo-ii y TopAl-iii, se proyectaron en el plano con ejes $\Delta\mu_{CoAl}$ y $\Delta\mu_{MnAl}$, el cual se muestra en la Fig. 19. A partir de este diagrama es posible identificar la interfaz más probable de encontrar en función de las condiciones de crecimiento del sistema CoAl/MnAl. Visto de otro modo, se puede predecir la estabilidad del sistema de acuerdo con el tipo de átomo de la última capa de CoAl sobre el cuál se deposite MnAl y las concentraciones de los tres precursores. Sí se busca crecer MnAl sobre una capa Co, la estructura sólo se formara a altas concentraciones de Mn y bajas de Co. Por el contrario, si lo que se desea es crecer MnAl sobre la última capa de Al de CoAl es necesario que la construcción se haga en condiciones ricas en Al. Sin embargo, pese a que las condiciones de crecimientos son diferentes, ambas estructuras presentan la misma periodicidad.

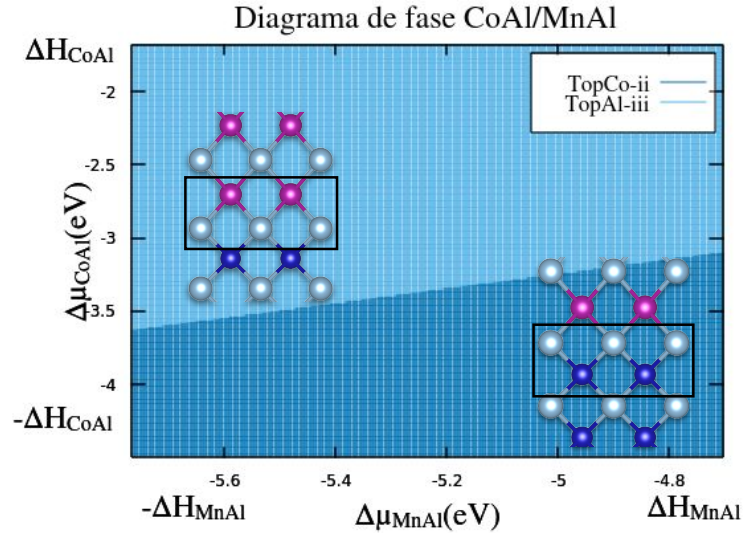


Figura 19. Diagrama de fase CoAl/MnAl de las interfases más estables

4.4. Análisis de la anisotropía magnética perpendicular

En la Tabla 5 se registran las energías de magnetización anisotrópica de las tres interfases más estables. La MAE fue obtenida a partir de la expresión: $MAE = E_{\parallel} - E_{\perp}$. En donde E_{\parallel} denota la dirección [100] y [110], tal sea el caso; y E_{\perp} indica la dirección [001].

Tabla 5. Energía de magnetización anisotrópica

Estructura	MAE (meV)	
	$E_{[100]} - E_{[001]}$	$E_{[110]} - E_{[001]}$
TopCo-ii	4.24	4.23
TopAl-iii	2.05	2.06
TopAl-iv	2.32	2.35

Valores negativos de MAE señalan que los espines se orientan de manera favorable en direcciones dentro del plano. En cambio, valores positivos están relacionados con una magnetización preferencial en la dirección z. Bajo esta definición y de acuerdo con los datos de la Tabla 5, existe una tendencia a que las interfases más estables presenten una magnetización perpendicular al plano del material, es decir, se magneticen en dirección al eje de fácil magnetización. Por tal efecto, estas estructuras presentan una anisotropía magnética perpendicular.

Además, la estructura con la interfaz más estable, también resultó ser aquella con una mayor tendencia a presentar PMA. Este resultado concuerda con el trabajo experimental de Takeuchi et al., en donde los autores reportan una anisotropía magnética perpendicular en la estructura MgO/CoAl/MnAl/MgO/Ru. De acuerdo con reportes previos, en materiales que presentan una fase L_{10} , la dirección de fácil magnetización es la dirección [001] (Galanakis et al., 2000), lo cuál corresponde con los resultados de este trabajo. Por otro lado, de acuerdo con los resultados, se identificó que la dirección de difícil magnetización es la dirección [100].

Por otra parte, se observó un ligero cambio en el momento magnético de los átomos de Mn en la interfase respecto a los de superficie. En la interfase Mn-Al, los átomos de Mn presentan una magnetización de $2.22 \mu_B$, mientras que en la superficie toma valores de $2.24 \mu_B$. En el caso de los átomos de Al de la interfase, se identificó un efecto de magnetización con valores de $-0.03 \mu_B$, el cual se le atribuye a la interacción con los átomos de Mn, pues la cercanía del Al con los átomos de Mn, genera un efecto de magnetización inducido por proximidad. La dirección de espín del Mn y Al en la interfase, es antiparalela.

Un efecto similar, ocurre en la segunda capa de Co, en donde se observa una magnetización inducida por la primer capa de Mn que se deposita sobre el CoAl. El momento angular de los átomos de Co adquieren un valor de $-0.05 \mu_B$ y a medida que se aleja de la interfase Mn-Al, el momento magnético inducido del Co (así como del Al), disminuye casi a cero, es decir, dentro del bloque CoAl los efectos del Mn disminuyen.

En resumen, el bloque CoAl/MnAl con interfaz Mn-Al, resultó ser una estructura ferromagnética con un eje de fácil magnetización en la dirección [001]. Lo anterior confirma lo reportado en la literatura (Takeuchi et al., 2022).

Capítulo 5. Conclusiones

Se hizo un estudio basado en cálculos computacionales a través del uso de DFT para determinar la terminación más estable de CoAl y MnAl, así como de la interfaz CoAl/MnAl. El análisis energético se llevó a cabo a través del formalismo de energía de formación de superficie y el formalismo de energía de formación de interfaz.

Los resultados indican que la superficie de MnAl más estable es aquella que termina en átomos de Al. Este mismo comportamiento se observa para CoAl. Por otro lado, los resultados señalan que la interfaz más estable CoAl/MnAl es la que sucede entre la última capa de Al del CoAl y la primera capa de Mn del MnAl. Con lo cual se comprueba la hipótesis, ya que la estabilidad del material está directamente relacionada con la terminación superficial de cada estructura. Además, el parámetro de red de cada estructura en volumen a partir de las cuales se construyeron los modelos de interfaz, se ajusta con lo reportado en la literatura.

En cuanto a las propiedades magnéticas, se calculó la MAE de las tres modelos de interfaz CoAl/MnAl más estables. En los tres casos, la dirección de fácil magnetización es [001], lo cual refiere a una anisotropía magnética perpendicular, por consiguiente, se comprueba lo reportado experimentalmente. El efecto de PMA se le atribuye a las propiedades ferromagnética del MnAl ya que CoAl no presenta ferromagnetismo. Adicionalmente, se concluye que las diferentes condiciones de crecimiento del CoAl/MnAl, determinan la periodicidad que la estructura adopte. Por lo tanto, controlar las condiciones ricas en Al, Mn y Co permiten establecer la periodicidad del sistema, así como prever la estabilidad de la misma.

Encontrar PMA en la estructura CoAl/MnAl, es de suma importancia, ya que se busca que los materiales MTJ presenten PMA para su uso en espintrónica. De modo que el CoAl/MnAl, representa una excelente propuesta en la fabricación de dispositivos MTJ.

Literatura citada

- Ahn, E. C. (2020). 2D materials for spintronic devices. *npj 2D Materials and Applications*. <https://doi.org/10.1038/s41699-020-0152-0>.
- Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A., & Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2472–2475. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472>.
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38, 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., & Zinn, W. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39, 4828–4830. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828>.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50, 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- Burkert, T., Eriksson, O., James, P., Simak, S. I., Johansson, B., & Nordström, L. (2004). Calculation of uniaxial magnetic anisotropy energy of tetragonal and trigonal fe, co, and ni. *Phys. Rev. B*, 69, 104426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.104426>.
- Ceperley, D. M. & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566–569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- Chappert, C., Fert, A., & Van Dau, F. N. (2007). The emergence of spin electronics in data storage. *Nature Materials*, 6, 1476–4660. <https://doi.org/10.1038/nmat2024>.
- Etxezarreta, M. A. (2014). Introducción a la espintrónica. Universidad del País Vasco. <https://addi.ehu.es/>.
- Fuchs, M., Da Silva, J. L. F., Stampfl, C., Neugebauer, J., & Scheffler, M. (2002). Cohesive properties of group-iii nitrides: A comparative study of all-electron and pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 65, 245212. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.245212>.
- Galanakis, I., Alouani, M., & Dreyssé, H. (2000). Perpendicular magnetic anisotropy of binary alloys: A total-energy calculation. *Phys. Rev. B*, 62, 6475–6484. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.6475>.
- Guerrero-Sánchez, J., Mandru, A.-O., Wang, K., Takeuchi, N., Cocolletzi, G. H., & Smith, A. R. (2015). Structural, electronic and magnetic properties of mn₃n₂(001) surfaces. *Applied Surface Science*, 355, 623–630. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.139>.
- Guerrero-Sánchez, J. & Takeuchi, N. (2016). Antiferromagnetic MnN layer on the MnGa(001) surface. *Applied Surface Science*, 390, 328–332. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.076>.
- Guerrero-Sánchez, J. & Takeuchi, N. (2018a). Formation of ferromagnetic/ferrimagnetic epitaxial interfaces: Stability and magnetic properties. *Computational Materials Science*, 144, 294–303. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.12.049>.
- Guerrero-Sánchez, J. & Takeuchi, N. (2018b). Mn induced 1×2 reconstruction in the τ-MnAl(001) surface. *Journal of Crystal Growth*, 489, 24–30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.02.038>.

- Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1494–1497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- Hammer, B., Hansen, L., & Nørskov, J. (1999). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdue-burke-ernzerhof functionals. *Physical Review B*, 59(11), 7413–7421. Copyright (1999) by the American Physical Society., <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7413>.
- Hirohata, A. & Takanashi, K. (2014). Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(19), 193001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/19/193001>.
- Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136, B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- Jones, R. O. & Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61, 689–746. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>.
- Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54(3), 225–226. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0375-9601\(75\)90174-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0375-9601(75)90174-7).
- Kirklin, S., Saal, J. E., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J. W., Aykol, M., Rühl, S., & Wolverton, C. (2015). The open quantum materials database (oqmd): assessing the accuracy of dft formation energies. *npj Computational Materials*, 1. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.10>.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*, (3a ed.). Wiley.
- Kohn, W. & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140, A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Larson, P., Mazin, I. I., & Papaconstantopoulos, D. A. (2003). Calculation of magnetic anisotropy energy in smco_5 . *Phys. Rev. B*, 67, 214405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.214405>.
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37, 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- Liu, W., Wong, P. K. J., & Xu, Y. (2019). Hybrid spintronic materials: Growth, structure and properties. *Progress in Materials Science*, 99, 27–105. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.08.001>.
- Locatelli, N., Cros, V., & Grollier, J. (2013). Spin-torque building blocks. *Nature materials*, 13, 11–20. <https://doi.org/10.1038/nmat3823>.
- Machado, C. J. H. (2018). Control magnético mediante transiciones de fase en bicapas de $\text{v}_2\text{o}_3/\text{cofeb}$. [Tesis de Licenciatura, Universidad de los Andes]. <https://repositorio.uniandes.edu.co>.
- Maldonado-Lopez, D., Takeuchi, N., & Guerrero-Sanchez, J. (2021). Understanding the noncollinear antiferromagnetic irnm3 surfaces and their exchange-biased heterostructures from first-principles. *ACS Applied Electronic Materials*, 3(3), 1086–1096. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00922>.
- Manchon, A. & Belabbes, A. (2017). Chapter one - spin-orbitronics at transition metal interfaces. volume 68 of *Solid State Physics*, (pp. 1–89). Academic Press.
- Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.

- Moreno H., J., Ponce-Pérez, R., Cocolletzi, G. H., & Takeuchi, N. (2022). Antiferromagnetic coupling in the initial stages of the MnN epitaxial growth on the CrN (001) surface. *Applied Surface Science*, 573, 151451. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151451>.
- Navío, C., Villanueva, M., Céspedes, E., Mompeán, F., García-Hernández, M., Camarero, J., & Bollero, A. (2018). Ultrathin films of L1-MnAl on GaAs (001): A hard magnetic MnAl layer onto a soft Mn-Ga-As-Al interface. *APL Materials*, 6(10), 101109. <https://doi.org/10.1063/1.5050852>.
- Noguerón, A., Fernández-Escamilla, H., Guerrero-Sánchez, J., & Takeuchi, N. (2020). Structural, electronic, and magnetic properties of the CoGa (001) surface and the L₁₀-MnGa/CoGa interface: A density functional theory study. *Applied Surface Science*, 504, 144332. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144332>.
- Ono, T. & Shinjo, T. (2014). 4 - dynamics of magnetic domain walls in nanomagnetic systems. In Shinjo, T., editor, *Nanomagnetism and Spintronics*, (pp. 177–212). Elsevier, Oxford, (2a ed.).
- Orio, M., Pantazis, D. A., & Neese, F. (2009). Density functional theory. *Photosynthesis Research*, 102, 11–20. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9404-8>.
- Oshima, D., Kato, T., & Iwata, S. (2020). Highly (001) oriented MnAl thin film fabricated on CoGa buffer layer. *AIP Advances*, 10(2), 025012. <https://doi.org/10.1063/1.5130452>.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045–1097. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33, 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46, 6671–6687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- Perdew, J. P. & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45, 13244–13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- Perdew, J. P. & Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33, 8800–8802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>.
- Perdew, J. P. & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23, 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- Ponce-Pérez, R., Alam, K., Cocolletzi, G. H., Takeuchi, N., & Smith, A. R. (2018). Structural, electronic, and magnetic properties of the CrN (001) surface: First-principles studies. *Applied Surface Science*, 454, 350–357. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.118>.
- Roy, K., Bandyopadhyay, S., & Atulasimha, J. (2011). Hybrid spintronics and straintronics: A magnetic technology for ultra low energy computing and signal processing. *Applied Physics Letters*. <https://doi.org/10.1063/1.3624900>.

- Saal, J. E., Kirklin, S., Aykol, M., Meredig, B., & Wolverton, C. (2013). Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: The open quantum materials database (oqmd). *JOM*, 65. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0755-4>.
- Sugahara, S. & Nitta, J. (2010). Spin-transistor electronics: An overview and outlook. *Proceedings of the IEEE*, 98(12), 2124–2154. <https://doi.org/10.1109/JPR0C.2010.2064272>.
- Szabo, A. & Ostlund, N. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications.
- Takata, F., Gushi, T., Anzai, A., Toko, K., & Suemasu, T. (2018). Structural characterization and magnetic properties of L_{10} -MnAl films grown on different underlayers by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 486, 19–23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.01.008>.
- Takeuchi, Y., Okuda, R., Igarashi, J., Jinnai, B., Saino, T., Ikeda, S., Fukami, S., & Ohno, H. (2022). Nanometer-thin L_{10} -MnAl film with B_2 -CoAl underlayer for high-speed and high-density STT-MRAM: Structure and magnetic properties. *Applied Physics Letters*, 120(5), 052404. <https://doi.org/10.1063/5.0077874>.
- Tedrow, P. M. & Meservey, R. (1971). Spin-dependent tunneling into ferromagnetic nickel. *Phys. Rev. Lett.*, 26, 192–195. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.26.192>.
- Tellez-Mora, A., Fernandez-Escamilla, H., Ponce-Perez, R., Takeuchi, N., & Guerrero-Sanchez, J. (2022). Controlling the magnetic alignment at the MnGa/Co₂MnSi interface: A DFT study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 547, 168936. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168936>.
- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41, 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- Vosko, S. H. & Wilk, L. (1980). Influence of an improved local-spin-density correlation-energy functional on the cohesive energy of alkali metals. *Phys. Rev. B*, 22, 3812–3815. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.3812>.
- Zettili, N. (2009). *Quantum Mechanics: Concepts and applications*, (2a ed.). Great Britain.
- Zhu, J.-G. J. & Park, C. (2006). Magnetic tunnel junctions. *Materials Today*, 9(11), 36–45. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71693-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71693-5).