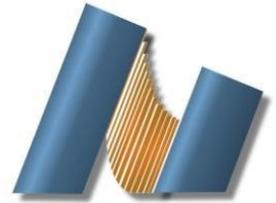




**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA  
EJE DE NANOESTRUCTURAS

ESTUDIOS *AB INITIO* DE LAS FASES  $L1_2$  Y  $D0_3$  DEL  $Fe_3Ga$  Y DE LA RECONSTRUCCIÓN SUPERFICIAL INDUCIDA POR DEFORMACIÓN EN EL  $D0_3$ - $Fe_3Ga$  (001) MAGNETOSTRICTIVO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:  
RICARDO MIGUEL RUVALCABA BRIONES

**DIRECTOR DE TESIS**  
Dr. JONATHAN GUERRERO SÁNCHEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA JULIO DE 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta 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 titular de los Derechos de Autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

---

*Ricardo Miguel Ruvalcaba Briones*

# Resumen

---

Se realizaron cálculos de primeros principios para estudiar las reconstrucciones superficiales de la aleación magnetostrictiva  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ . El comportamiento magnetostrictivo se evaluó en el bulto al comprimir y estirar su parámetro de red. Los resultados demuestran dos superficies termodinámicamente estables: las reconstrucciones  $1\times 1$  y  $3\times 1$ . La  $1\times 1$  es una superficie ideal terminada en FeGa, mientras que el  $3\times 1$  también está terminada en FeGa pero tiene un átomo de Fe de la capa superficial sustituido por un átomo de Ga cada tres celdas unitarias, formando patrones en forma de filas. Se obtuvieron simulaciones de imágenes de microscopía de efecto túnel de Tersoff-Hamann y se compararon con resultados experimentales. Se encontró una gran similitud entre la teoría y el experimento, en el cual la distancia entre filas es  $\sim 12.7 \text{ \AA}$ . El análisis de los momentos magnéticos en las reconstrucciones mostró un efecto de superficie en las capas que afecta el momento magnético de las capas superficiales junto con la magnetostricción de la estructura. Finalmente, se encontró que la tensión inducida por el sustrato aumenta la estabilidad de la reconstrucción  $3\times 1$  y se demostró que los intercambios atómicos de Fe por Ga conducen a los patrones en forma de fila. El estudio de las reconstrucciones atómicas presentes en las aleaciones de  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  magnetostrictivas es un paso importante hacia la comprensión de sus superficies y plantea este sistema como un candidato potencial para ser utilizado como parte de muchas aplicaciones tecnológicas.

**Palabras clave:** ferromagnetismo, materiales inteligentes, magnetostricción, ciencia de superficies.

Resumen aprobado por:

---

*Dr. Jonathan Guerrero Sánchez*  
**Director de tesis**

# Abstract

---

First-principles total energy calculations were performed to study the surface reconstructions of the magnetostrictive Fe<sub>3</sub>Ga alloy. The magnetostrictive behavior was evaluated in the bulk by compressing and stretching its lattice parameter. Results demonstrate two thermodynamically stable surfaces: the 1×1 and 3×1 reconstructions. The 1×1 is an ideally FeGa terminated surface whereas the 3×1 is also FeGa terminated but it has a first-layer Fe atom substituted by a Ga atom every three unit-cells, forming row-like domain patterns. Tersoff-Hamann scanning tunneling microscopy simulations were obtained and compared with experimental results. A good agreement was found between theory and experiment, in which the distance between rows is ~12.7 Å. Analysis of the magnetic moments in the reconstructions showed that their behavior is affected due to a surface effect as well as the magnetostriction of the structure. It was found that the substrate-induced strain increases the stability of the 3×1 reconstruction and that Fe-for-Ga atomic exchanges lead to the row-like domain patterns. Clarification of the atomic reconstructions present on the magnetostrictive Fe<sub>3</sub>Ga alloys is an important step towards the understanding of its surfaces and poses this system as a potential candidate to be used in many technological applications.

**Keywords:** ferromagnetism, smart materials, magnetostriction, surface science.

Abstract approved by:

---

*Dr. Jonathan Guerrero Sánchez*  
**Thesis director**

# Dedicatoria

---

Le dedico esta tesis a todas las personas gracias a las cuales estoy parado en donde estoy en este momento. Le dedico esta tesis a mi mamá por dedicar tantas horas a mi formación y cuidado. A mi papá por siempre darme lo necesario desde chico y por apoyarme siempre con mi educación. A mis hermanos, Alex y Pau con quienes parece que el tiempo no pasa y que siempre me hacen sentir que estoy en casa. A mis primos y tíos, que son una parte indispensable de mi vida, en especial a mis segundos papás FAGS y Lupe y mis primos-hermanos Tute y Dany. A mi padrino Jorge Llamas, que siempre me apoyó y me dió alas para estudiar en la UNAM. A la Dra. Lety Campos, que me apoyó para presentar el examen y entrevista de la UNAM. A mis amigos en Ensenada –Andrea Urtaza, Andrés Téllez, Alberto “el Capi” Santiago, Daniel Jurado, Daniel Pliego, Daniel “el Viejón” Maldonado, Etienne Palos, Luis “Gerry” Reyes, Ian Carlo Aldana, Iván Saavedra, Javier Tejeda, Jazmín Cervantes, Jocelyn Solorio, Luis Martínez, Mariana Leal, Marina Mendoza, Mike Valdéz, Oswaldo Lara, Rodrigo Lecanda y Rodrigo Venegas– los quiero como a mi familia, una familia que formé llegando aquí. Y por último pero no menos importante, a mi novia Patsy, has dejado huella en mí y me has hecho una mejor persona. Te amo.

# Agradecimientos

---

Deseo agradecer a los proyectos DGAPA-UNAM IN101019 e IA100920 y a la beca CONACYT A1-S-9070 por su apoyo financiero. Los cálculos se realizaron bajo los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-051 y LANCAD-UNAM-DGTIC-368 del centro de supercómputo DGCTIC-UNAM. Agradezco los recursos informáticos, la experiencia técnica y el apoyo brindado por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, miembro de CONACYT de la red de laboratorios nacionales, así como al centro de supercomputación THUBAT KAAL IPICYT por sus recursos computacionales. También quiero agradecer al Dr. E. Murillo, M.C. A. Rodriguez Guerrero y Luis Gerardo Reyes Sánchez por su asistencia técnica y discusiones útiles, al Dr. Perry Corbett por su aportación en el análisis geométrico de las reconstrucciones y en las imágenes experimentales y al Dr. Arthur R. Smith y su grupo de investigación por la información experimental proporcionada. Finalmente, quiero agradecer a todos los miembros del *Computational Nanotechnology Laboratory*, en particular al Dr. Noé Fernández, al Dr. Noboru Takeuchi y a mi asesor de tesis y amigo el Dr. Jonathan Guerrero, por su disposición a compartir su conocimiento conmigo, a resolver dudas y a permitirme ser parte del grupo de investigación. Sin su apoyo este proyecto no habría sido posible.

# Índice general

---

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Dedicatoria</b>	<b>4</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>5</b>
<b>Índice general</b>	<b>6</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>8</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>10</b>
1.1 Antecedentes y justificación	10
1.2. Hipótesis	15
1.3. Objetivos	15
1.3.1. Objetivo general	15
1.3.2. Objetivos específicos	15
<b>Capítulo 2. Marco teórico</b>	<b>16</b>
2.1. Magnetismo: conceptos básicos	16
2.2. Órdenes magnéticos	18
2.3. Propiedades magnéticas	20
2.3.1. Dominios, histéresis y coercitividad	20
2.3.2. Anisotropía magnética	22
2.3.3. Magnetostricción y magnetoelasticidad	22
2.4. Estudio de superficies: relajaciones y reconstrucciones	24
2.4.1. Notación de Wood	25
2.5. Teoría del funcional de la densidad	26
2.5.1. La ecuación de Schrödinger	26

2.5.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	27
2.5.3. El principio variacional	28
2.5.4. Aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock	29
2.5.5 Teoremas de Hohenberg y Kohn	30
2.5.6 Densidad electrónica	31
2.5.7 Ecuaciones de Kohn-Sham	32
2.5.8 Teoría del funcional de la densidad de espín polarizado	33
2.5.9 Aproximación de Gradiente Generalizado	33
<b>Capítulo 3. Metodología computacional</b>	<b>34</b>
3.1 Detalles computacionales	34
3.2 Metodología	34
3.2.1 Cálculos en los bultos	34
3.2.2 Cálculos en las superficies	35
<b>Capítulo 4. Resultados y discusiones</b>	<b>38</b>
4.1 Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los bultos	38
4.2 Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de las superficies	43
<b>Capítulo 5. Conclusiones</b>	<b>50</b>
5.1. Conclusiones generales	50
5.2. Trabajo a futuro	50
<b>Literatura citada</b>	<b>52</b>
<b>Anexos</b>	<b>59</b>
Anexo 1. Formalismo de la Energía de Formación de Superficie	59
Anexo 2. Superficies tratadas	62
Anexo 3. Análisis geométrico de la imagen experimental de STM	63

# Índice de figuras

---

Figura		Página
1.1	Diagrama de fases del Fe-Ga para ( $10 < \%at Ga < 35$ ).	11
1.2	Estructuras cristalinas de las fases ordenadas del $Fe_3Ga$ .	12
1.3	Topografía STM de $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ (en modo derivada) adquirida a temperatura ambiente de películas de FeGa depositadas en MnN.	14
2.1	Representación gráfica de los órdenes magnéticos mencionados en ausencia de un campo magnético externo.	19
2.2	Lazo de histéresis típico en una gráfica de $B$ vs. $H$ en un material fM o FM.	21
2.3	Representación gráfica de los mecanismos de la magnetostricción y magnetoelasticidad.	23
2.4	Representación gráfica de la (a) relajación normal, (b) relajación lateral, (c) reconstrucción por fila faltante y (d) reconstrucción por apareamiento en superficies.	25
3.1	Vistas superior y frontal de algunas superficies propuestas.	36
4.1	Gráficas de energía del bulto ( $E$ ) vs deformación isotrópica ( $\epsilon$ ) de la fase $L1_2$ (izquierda) y de la fase $DO_3$ (derecha) para diferentes configuraciones magnéticas.	39
4.2	Densidad de estados total y proyectada de espín polarizado de las estructuras en bulto $L1_2$ (arriba) y $DO_3$ (abajo).	40
4.3	Momento magnético ( $m$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) de la fase $DO_3$ del $Fe_3Ga$ para pequeñas deformaciones.	42
4.4	Energía de Formación de Superficie ( $\sigma$ ) vs potencial químico ( $\Delta\mu$ ) para (a) las superficies propuestas y (b) efecto de la deformación máxima (inducida por el MnN) en la estabilidad de los modelos más estables.	43
4.5	Imágenes STM experimentales y teóricas de la superficie $DO_3$ - $Fe_3Ga$ .	45

4.6	Análisis por capa de los momentos magnéticos de las superficies más estables con los parámetros optimizados y deformados por el MnN (2.94%) en las reconstrucciones (a) 1×1 y (b) 3×1.	47
A.1	Vistas superior y frontal de las reconstrucciones propuestas que no resultaron estables.	62
A.2	(Arriba) Topografía STM de FeGa depositado en MnN. Imagen adaptada de [44]. (Abajo) Gráfico de intensidad de color vs distancia a lo largo de las líneas verdes en las regiones de “filas cortas” y “filas anchas”.	63
A.3	Periodicidades de las reconstrucciones propuestas para las filas cortas y anchas.	64

# Capítulo 1. Introducción

---

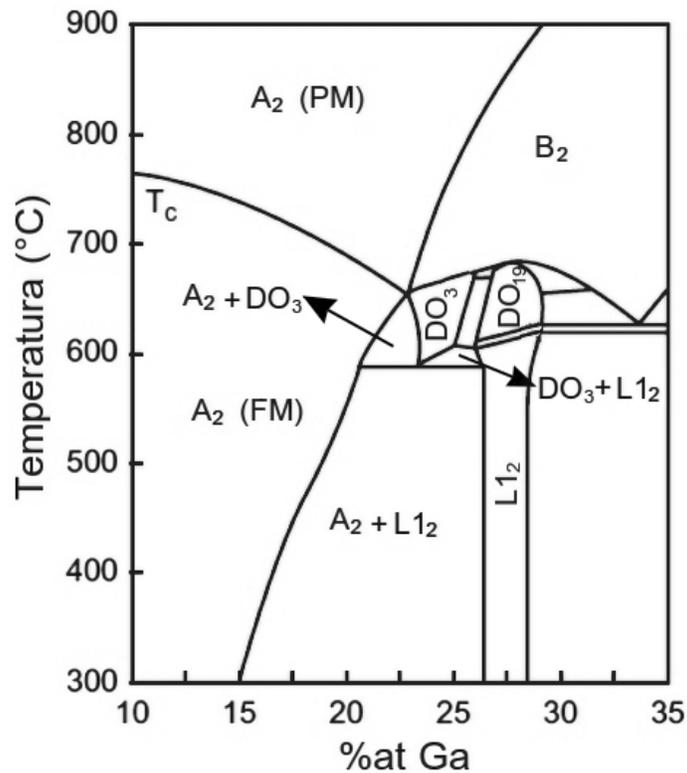
## 1.1 Antecedentes y justificación

El magnetismo es un fenómeno que ha sido conocido por el hombre desde la antigüedad. Existen registros que datan de 4000 a.C. donde se menciona el uso de la magnetita en China [1]. Con el transcurso del tiempo, grandes científicos y pensadores –William Gilbert (el padre del magnetismo), René Descartes, Michael Faraday y James Maxwell– hicieron aportaciones para ayudar al entendimiento de este fenómeno [2, 3]. Si bien hoy en día se puede considerar al magnetismo como un fenómeno bien estudiado, todavía existen líneas de investigación que giran alrededor del tema. El estado del arte incluye: fluidos magnéticos, magneto electroquímica, superconductores, biomagnetismo, magnetismo cósmico y, por supuesto, las propiedades de los materiales magnéticos [4].

En particular, los materiales magnéticos que poseen dos de estas propiedades –la magnetostricción y su efecto inverso (magnetoelasticidad)– llaman mucho la atención por su amplia variedad de aplicaciones. A *grosso modo*, la magnetostricción es la propiedad de algunos materiales ferromagnéticos de deformarse durante el proceso de magnetización. Este efecto lo descubrió el famoso físico James Prescott Joule (a quien se hace honor en la unidad de energía del sistema internacional) en 1842 al realizar experimentos con muestras de Ni, Fe y varios aceros [5]. El hierro puro tiene un valor de magnetostricción que se puede considerar “bajo”, ya que alcanza una magnetostricción de saturación ( $\lambda_s$ ) de ~60 ppm (una barra de 1 m de longitud medirá 1.00006 m si se magnetiza hasta la saturación) [6]. Tiempo más tarde, en la década de los 70's Clark, Cullen, McMasters y Callen [7] descubrieron que las aleaciones de hierro con algunas tierras raras podían lograr deformaciones mucho más grandes, siendo la más excepcional el Terfenol-D (con fórmula  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ ), que alcanza un valor de  $\lambda_s$  de

hasta ~2000 ppm, bautizando así a un nuevo grupo de materiales con magnetostricción “gigante”.

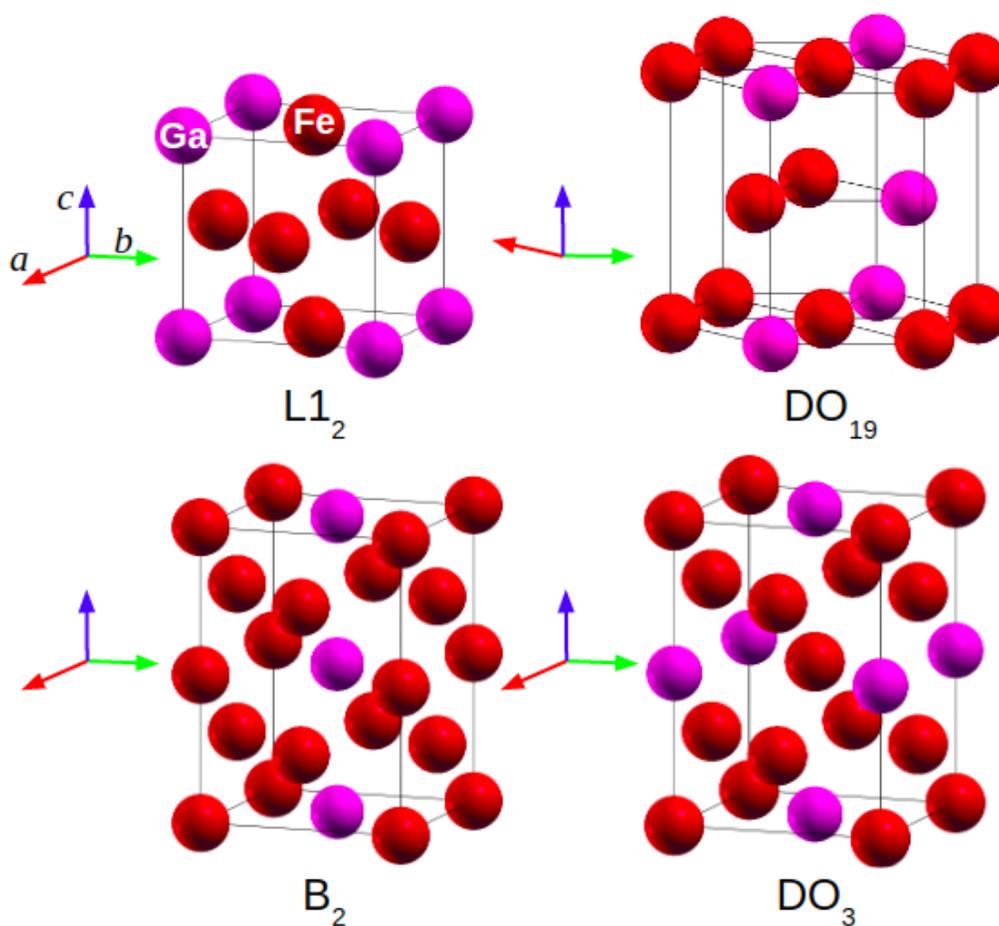
Ahora, de entre los materiales con magnetostricción gigante, el Galfenol ( $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ) es una alternativa al Terfenol-D bastante atractiva. Para empezar, no contiene ninguna tierra rara, por lo que debería ser más barato de producir. Es más fácil de maquinar, más dúctil y tiene propiedades mecánicas más deseables que el Terfenol-D [8]. Sin embargo, su magnetostricción (a pesar de ser considerada gigante) es menor a la del Terfenol-D, con un valor de  $\lambda_s$  de ~280 ppm [9]. La **Figura 1.1** muestra una sección del diagrama de fases del Galfenol.



**Figura 1.1.** Diagrama de fases del Fe-Ga para ( $10 < \%at\ Ga < 35$ ). Adaptado de [10, 11].

El sistema binario Fe-Ga tiene cuatro estequiometrías estables:  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{Ga}_4$  y  $\text{FeGa}_3$ . La aleación  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  se obtiene para un valor de  $x$  igual a 25 en la fórmula general del Galfenol (25 %at Ga en la **Figura 1.1**).

Los polimorfos de interés del  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  son las fases  $A_2$ ,  $L1_2$ ,  $\text{DO}_3$ ,  $B_2$  y  $\text{DO}_{19}$ . Estos tienen estructuras cúbica centrada en el cuerpo (CC) no ordenada, cúbica centrada en las caras (CCC), una combinación de cúbica simple (CS) y CC, CC y hexagonal compacto (HC), respectivamente. Sin embargo, resulta más sencillo representar a las fases  $\text{DO}_3$  y  $B_2$  como celdas tetragonales. La **Figura 1.2** ilustra estas estructuras cristalinas. Para la realización de la presente tesis se realizaron estudios sobre las fases  $L1_2$  y  $\text{DO}_3$  únicamente.



**Figura 1.2.** Estructuras cristalinas de las fases ordenadas del  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ . Los átomos de Fe (Ga) son las esferas color rojo (magenta) [10,12]. Las direcciones  $a$ ,  $b$  y  $c$  en cada celda están indicadas con los vectores rojo, verde y azul, respectivamente.

Desde el punto de vista de ingeniería, resulta interesante investigar las propiedades del Galfenol porque este es un “material inteligente”. Estos materiales tienen la propiedad de que “detectan” estímulos en el ambiente y responden a ellos de maneras predeterminadas [13]. Son de especial interés, ya que pueden

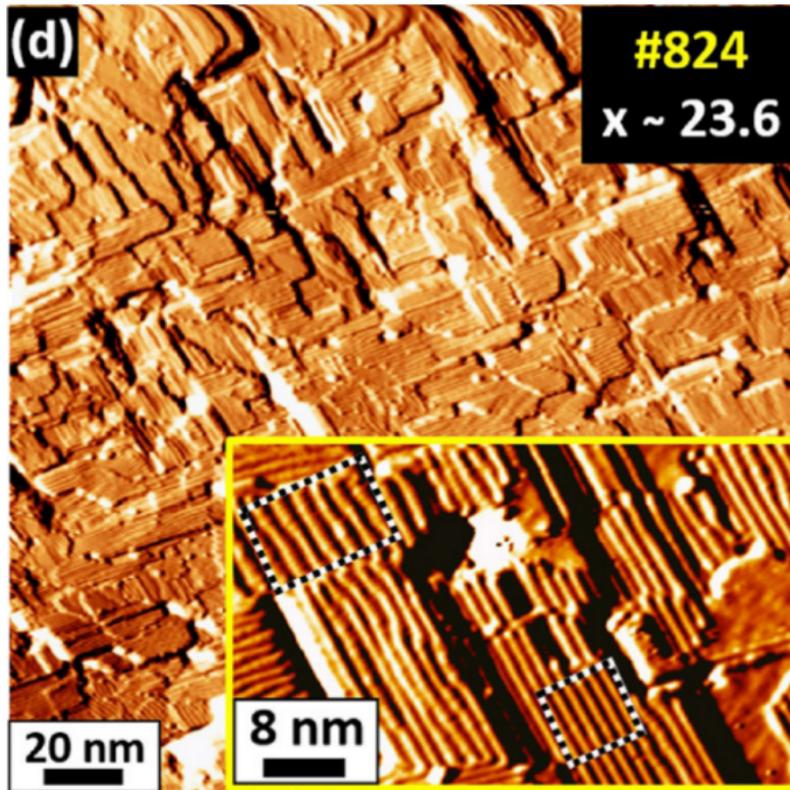
ser utilizados para fabricar sensores, actuadores o transductores e incluso para transformar energía entre sus distintos tipos.

En particular, la presencia de magnetostricción y magnetoelasticidad en distintos materiales ha sido aprovechada para crear sensores inalámbricos pasivos que pueden detectar una fuerza aplicada [14], presión [15], tensión [16] e incluso deformación [17]. Algunos ejemplos de aplicación en el campo médico incluyen el uso de sensores magnetoelásticos para medir la carga en implantes y dispositivos biomédicos [18], monitorear la tensión en una placa ósea [19], la degradación de huesos artificiales *in vitro* [20,21] e incluso la tensión en los sitios de heridas suturadas [22], por mencionar algunos ejemplos.

Pero eso no es todo, al utilizar electrodeposición como medio para producir recubrimientos en materiales magnetostrictivos, también se pueden crear sensores cualitativos de varios compuestos químicos diferentes. Ejemplos exitosos de sensores de este tipo son: dióxido de carbono [23], amoníaco [24], glucosa [25], ricina [26], avidina [27] y enterotoxina estafilocócica B [28]. Adicionalmente, debido a su respuesta mecánica a una señal magnética, los materiales magnetostrictivos también pueden usarse como actuadores para fabricar herramientas de precisión [29,30,31]. Se puede usar un campo magnético alternante junto con un material magnetostrictivo para producir vibraciones. Dichos vibradores ya se han creado [32,33,34] y se pueden usar en una variedad de aplicaciones, que van desde mecanizar materiales duros [35] o control de vibración estructural [36,37] hasta el funcionamiento de un motor [38,39].

En los últimos años se han realizado muchos estudios sobre las propiedades mecánicas [40], magnéticas [41] y magnetostrictivas [42,43] del Galfenol. En uno de ellos en particular, Andrada-Oana, *et. al.* [44] depositaron aleaciones de Galfenol en sustratos no magnéticos de MgO ( $x \sim 15.2$ ) y antiferromagnéticos de MnN ( $x \sim 23.6$ ) y  $Mn_3N_2$  ( $x \sim 15.2$ ). En la muestra depositada sobre MnN encontraron una morfología escalonada con bordes rectos y bien definidos en la superficie (ver **Figura 1.3**), así como una disminución en la

magnetización remanente y un incremento en el valor del campo coercitivo en los lazos de histéresis.



**Figura 1.3.** Topografía STM de  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$  (en modo derivada) adquirida a temperatura ambiente de películas de FeGa depositadas en MnN. El recuadro muestra una mirada más cercana a la morfología. Los recuadros punteados enfatizan dos tipos de filas: filas anchas (izquierda) y filas cortas (derecha). Valores de voltaje y corriente túnel:  $+2.0 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ . Imagen adaptada de [44].

Si bien se encontraron resultados interesantes, no se dió una explicación concreta acerca del arreglo tan peculiar de los átomos en la superficie. El determinar la causa de esto es el primer paso para entender el comportamiento de la interfase y las alteraciones en las propiedades magnéticas ya que, desde un punto de vista realista, los fenómenos de superficie tienen un gran impacto en la forma en que las interfaces se forman. En la presente tesis se logró describir dicha superficie y para eso se realizaron cálculos de primeros principios junto con un análisis de la estabilidad termodinámica para describir la reconstrucción superficial responsable de los patrones tipo fila observados en las imágenes experimentales de microscopía de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés). Adicionalmente, se

realizaron estudios complementarios sobre las propiedades morfológicas y electrónicas de la aleación  $L1_2$ - $Fe_3Ga$ .

## **1.2. Hipótesis**

“Los patrones de líneas observados experimentalmente en la literatura están constituidos por una reconstrucción superficial del  $DO_3$ - $Fe_3Ga$ ”.

## **1.3. Objetivos**

### **1.3.1. Objetivo general**

Realizar cálculos de primeros principios para caracterizar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la superficie más estable de la aleación  $Fe_3Ga(001)$  como fue reportada experimentalmente.

### **1.3.2. Objetivos específicos**

- Realizar una optimización estructural de los bultos de las fases  $L1_2$  y  $DO_3$  del  $Fe_3Ga$ .
- Realizar un análisis de la densidad de estados total y proyectada de las fases  $L1_2$  y  $DO_3$  del  $Fe_3Ga$ .
- Realizar un análisis del comportamiento magnetostrictivo del  $DO_3$ - $Fe_3Ga$
- Proponer distintas reconstrucciones de la superficie (001) del  $DO_3$ - $Fe_3Ga$ .
- Determinar la reconstrucción más estable al comparar sus energías de formación de superficie.
- Obtener imágenes de STM teóricas de la superficie más estable.
- Analizar el comportamiento de los momentos magnéticos de la superficie más estable.
- Comparar los resultados obtenidos con estudios experimentales.

# Capítulo 2. Marco teórico

---

## 2.1. Magnetismo: conceptos básicos

El modelo atómico de Bohr pinta al electrón como una carga puntual que se mueve alrededor del núcleo en órbitas circulares bajo la influencia de un potencial de Coulomb. Si bien esta no es la representación más precisa del átomo, explica el fenómeno magnético bastante bien. Así pues, este modelo define dos características primordiales del electrón: el nivel orbital y el espín. Históricamente el espín se asocia con una rotación sobre su propio eje, aunque su verdadera significancia surja de la mecánica cuántica. De este modo, se le puede asociar un momento angular orbital ( $l$ ) y un momento angular de espín ( $s$ ) al electrón. Típicamente, los momentos angulares del electrón interactúan por el acoplamiento espín-órbita, resultando en el momento angular total ( $j$ ) del electrón. Este está definido como sigue:

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \quad (2.1)$$

Las propiedades magnéticas de los materiales son consecuencia del momento magnético ( $m$ ) asociado a cada uno de sus electrones. El momento magnético, a su vez, está relacionado con el momento angular total como sigue:

$$\mathbf{m} = -\gamma \mathbf{j} \quad (2.2)$$

donde  $\gamma$  es la razón giromagnética (la razón entre su momento magnético y su momento angular), que está dada en unidades del SI en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$  [45].

Físicamente, la ecuación (2.2) tiene sentido cuando se ve desde el punto de vista del modelo de Bohr y tomando en cuenta que el electrón es una partícula cargada. La ley de inducción de Faraday dice que toda carga en movimiento induce a un campo magnético solenoidal y puesto que el electrón tiene estos dos

tipos de movimiento alrededor del núcleo, estos son los causantes de su comportamiento magnético. De este modo, se puede decir que el momento magnético del electrón depende de su nivel orbital y su valor de espín.

El momento magnético más fundamental es el magnetón de Bohr  $\mu_B$  ( $= 9.27 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$ ). Para cada electrón en el átomo, el momento magnético asociado al espín es  $\pm\mu_B$  (espín-arriba y espín-abajo) y el asociado a su órbita es  $m_l\mu_B$ , donde  $m_l$  es el número cuántico magnético. El momento magnético neto del átomo es la suma de todos los momentos magnéticos de sus electrones, tomando en cuenta la cancelación de algunos de ellos por tener direcciones opuestas [46].

Dentro de un material magnético, si se toma una pequeña región de volumen  $V$  (de orden nanoscópico), es fácil pensar que hay una determinada densidad de momentos magnéticos dentro de este. Esto es a lo que se le conoce como la magnetización ( $\mathbf{M}$ ) [47], que se relaciona con el momento magnético según la siguiente ecuación:

$$d\mathbf{m} = \mathbf{M} dV \quad (2.3)$$

A estos volúmenes se les conoce como dominios magnéticos y la suma de la contribución de todas ellas es la magnetización total del material a una escala macroscópica. La magnetización alcanza su máximo valor cuando todos los dominios están orientados en la misma dirección. A esto se le conoce como magnetización de saturación ( $\mathbf{M}_s$ ). La magnetización también se relaciona con la intensidad de campo magnético ( $\mathbf{H}$ ) como sigue:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (2.4)$$

donde  $\chi_m$  es la susceptibilidad magnética, una constante adimensional que, al igual que su análogo eléctrico, indica la sensibilidad de un material a la magnetización bajo un campo  $\mathbf{H}$ . Finalmente, la densidad de flujo magnético ( $\mathbf{B}$ ) se relaciona con el campo  $\mathbf{H}$  y la magnetización como sigue:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.5)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H}\cdot\text{M}^{-1}$ ). Cabe aclarar que las ecuaciones (2.4) y (2.5) se comportan de manera lineal solamente en materiales diamagnéticos y paramagnéticos [48]. En materiales ferri y ferromagnéticos se da una respuesta característica conocida como lazos de histéresis magnética. En breve se explicarán estos conceptos.

## 2.2. Órdenes magnéticos

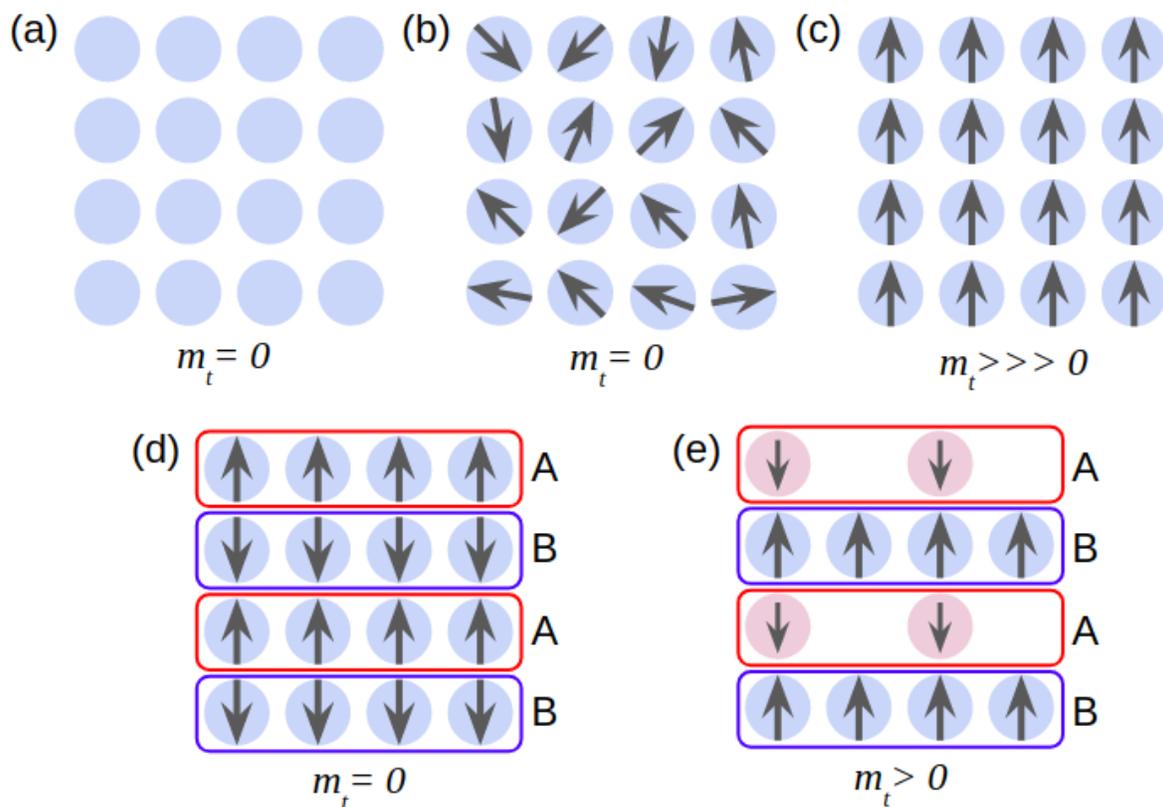
Los órdenes magnéticos son todos los distintos tipos de ordenación de momentos magnéticos que los materiales pueden adquirir a lo largo de todo su volumen. El primer tipo de orden (o mejor dicho desorden) magnético se da en los materiales cuyos átomos no tienen un momento magnético neto en sus átomos (ver **Figura 2.1a**), lo que se conoce como diamagnetismo (DM). Estos materiales se caracterizan por tener una susceptibilidad magnética negativa y una magnetización que solo está presente cuando hay un campo magnético externo [49]. Este es el caso de elementos como el Cu, Au, Hg o compuestos comunes como la alúmina o la sal [50].

Después están los materiales paramagnéticos (PM), que sí tienen un momento magnético neto en sus átomos. En este caso, los momentos magnéticos están todos orientados de manera aleatoria en todo el material, dando un momento magnético neto igual a cero (ver **Figura 2.1b**). Su susceptibilidad magnética es positiva y tiene órdenes de magnitud menores a  $10^{-2}$  [51]. Este suele ser el caso de materiales que tienen átomos o iones magnéticos que están lo suficientemente separados como para que no se dé interacción entre ellos [52] como el Al, Pt y el Mn [53].

La siguiente subclasificación son los estados ordenados. En estos, los átomos tienen sus momentos magnéticos orientados en la misma dirección. El primer estado ordenado a cubrir es el ferromagnetismo (FM), en el cual su fuerte

comportamiento magnético se da debido a que todos sus momentos magnéticos están alineados paralelamente y apuntan en el mismo sentido (ver **Figura 2.1c**) [54]. Su magnetización suele estar presente aún en ausencia de un campo externo y tienen valores de susceptibilidad de hasta  $10^4$ . En estos materiales la presencia de dominios magnéticos es clara y visible desde un microscopio.

Después está el antiferromagnetismo simple (AFM), en el cual los momentos magnéticos se dividen en dos grupos iguales: A y B. Todos los momentos magnéticos de los átomos de cada grupo están alineados paralelamente entre sí y ambos grupos están alineados, pero A apunta en el sentido contrario a B (son antiparalelos) [55], cancelando efectivamente el momento magnético neto del material (ver **Figura 2.1d**) [54].



**Figura 2.1** Representación gráfica de los órdenes (a) diamagnético, (b) paramagnético, (c) ferromagnético, (d) antiferromagnético simple y (e) ferrimagnético en ausencia de un campo magnético externo. Los círculos representan a los átomos del material y las flechas a sus respectivos momentos magnéticos. El momento magnético total ( $m_t$ ) está indicado debajo de cada figura.

Finalmente está el ferrimagnetismo (fM), el cual es un caso particular del antiferromagnetismo simple. Los momentos magnéticos de A y B también están alineados anti paralelamente, pero el momento magnético de los átomos de A es diferente al de B, ya sea porque los átomos de A cancelan sus momentos entre sí o porque los átomos son diferentes [55]. Esto se manifiesta como una magnetización neta en la estructura. En la **Figura 2.1e** se ilustra este ordenamiento magnético

## **2.3. Propiedades magnéticas**

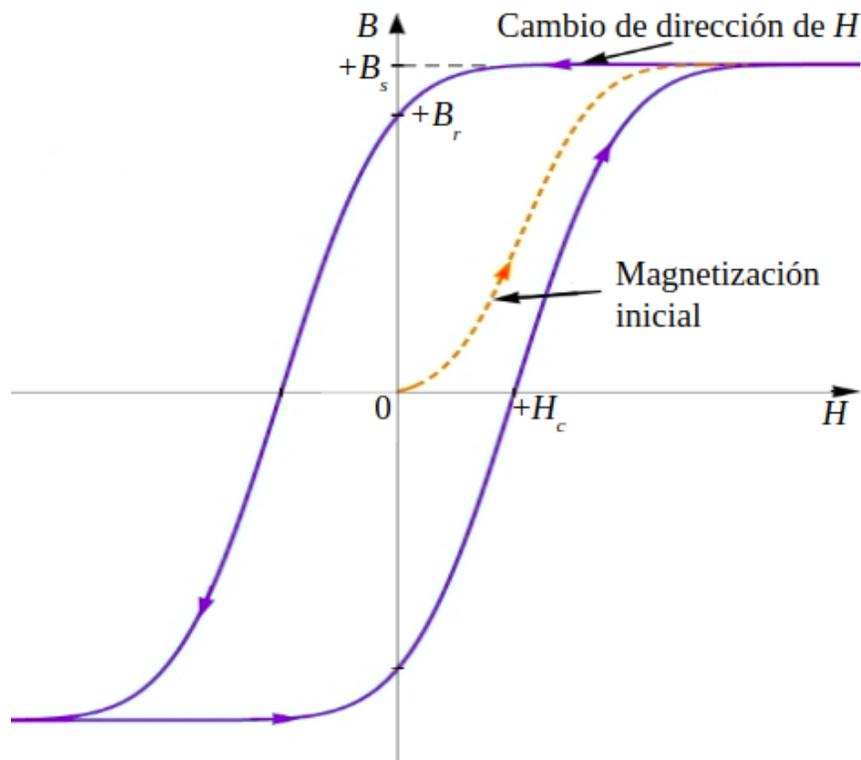
La temperatura tiene una influencia importante en las propiedades magnéticas de los materiales. Cuando aumenta la temperatura de un sólido también lo hace la magnitud de las vibraciones de la red atómica del mismo. Los momentos magnéticos de los átomos pueden rotar libremente, por lo que el incremento en la magnitud de las vibraciones tiende a desalinearse los momentos magnéticos de manera aleatoria en los dominios.

En los materiales FM, AFM y fM, el desordenamiento de los momentos magnéticos puede llegar a disminuir la magnetización de los materiales FM y fM incluso en presencia de un mismo campo magnético. La temperatura a la cual los momentos magnéticos del material logran orientarse de manera completamente aleatoria y su magnetización de saturación es cero se le conoce como la temperatura de Curie. Los materiales AFM también tienen un análogo, conocido como temperatura de Néel, después de la cual los materiales se comportan como un material PM [56].

### **2.3.1. Dominios, histéresis y coercitividad**

Todo material FM y fM que se encuentre debajo de la temperatura de Curie está dividido en dominios. Como ya se ha mencionado, dentro de un dominio los momentos magnéticos atómicos están alineados en la misma dirección, lo que provoca que cada dominio esté magnetizado hasta su magnetización de saturación. En dominios adyacentes los momentos magnéticos apuntan en

direcciones distintas. Un material puede tener cualquier número de dominios siempre que este minimice la energía interna de la estructura [57]. Los límites que separan los distintos dominios se llaman paredes de Bloch. Las paredes de Bloch están formadas por una delgada capa de átomos en las cuales sus momentos magnéticos van rotando gradualmente para alinearse con sus dominios adyacentes.



**Figura 2.2** Lazo de histéresis típico en una gráfica de  $B$  vs.  $H$  en un material fM o FM. Se muestran las posiciones de  $H_c$ ,  $B_r$  y  $B_s$ .

Ahora, si un material fM o FM está inicialmente no magnetizado, la curva de  $B$  vs  $H$  inicia en el origen y conforme  $H$  aumenta el campo  $B$  empieza a aumentar lentamente, luego más rápido y finalmente lento, hasta llegar a un valor máximo constante. Este comportamiento se da porque los dominios se van alineando con la dirección del campo  $H$  [58]. El valor máximo de  $B$  es precisamente la densidad de flujo magnético de saturación  $B_s$ .

Si una vez estando en el punto de saturación se revierte la dirección de  $H$ , el campo  $B$  no regresa por su misma trayectoria, sino que se produce un efecto de histéresis, en el cual el campo  $B$  disminuye a una menor razón. Cuando el campo  $H$  llega a cero, aún quedan algunos dominios orientados en la misma dirección, dando origen a la densidad de flujo magnético de remanencia  $B_r$ . Para reducir el valor del campo  $B$  hasta cero, la magnitud del campo  $H$  debe llegar a un valor conocido como campo coercitivo ( $H_c$ ), que es característico de cada material. El lazo de histéresis tiene simetría de inversión respecto al origen. La **Figura 2.2** ilustra el comportamiento previamente descrito. En la literatura también es posible encontrar lazos de histéresis de la forma  $M$  vs  $H$ . En este caso los conceptos de flujo magnético de remanencia y saturación se extienden hacia la magnetización mediante la ecuación (2.5).

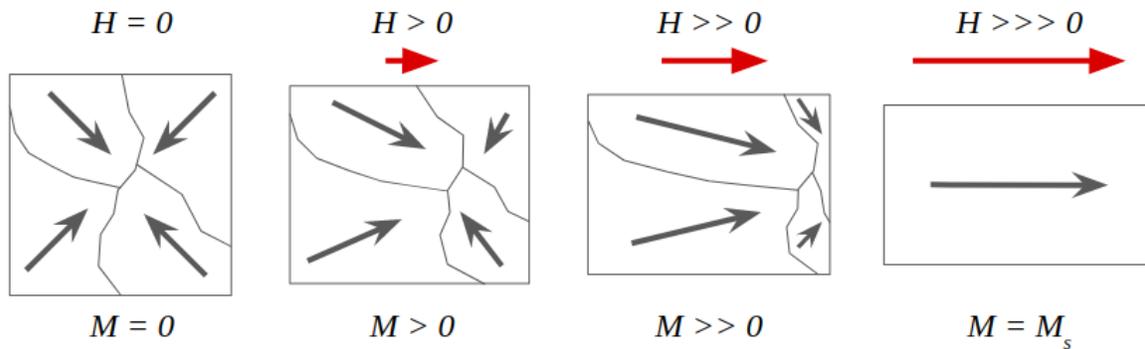
### **2.3.2. Anisotropía magnética**

En la mayoría de los materiales fM y FM, al aplicar un campo  $H$  en diferentes direcciones se obtienen distintas curvas de histéresis, lo que se conoce como anisotropía magnética. La anisotropía magnética describe cómo las propiedades magnéticas de los materiales pueden variar dependiendo de la dirección en que se aplique el campo [59]. Cuando se dice que estas diferencias se dan debido a la estructura cristalina del material, se habla de anisotropía magnetocristalina. Los factores de los que depende la anisotropía magnética son: si el material es mono o policristalino, orientación preferencial de los granos, presencia de imperfecciones, esfuerzo aplicado sobre el material, temperatura o anisotropía magnetocristalina [59].

### **2.3.3. Magnetostricción y magnetoelasticidad**

En algunos materiales se observa un fenómeno en el cual las dimensiones del material cambian cuando este es magnetizado, conocido como magnetostricción [60]. Al fenómeno recíproco se le conoce como magnetoelasticidad, magnetostricción inversa o efecto Villari; y se define como el cambio de la

magnetización de un material cuando se aplica un esfuerzo mecánico sobre el mismo [61].



**Figura 2.3.** Representación gráfica de los mecanismos de la magnetostricción y magnetoelasticidad. Se inicia con un material no magnetizado (izquierda) y conforme la magnitud del campo  $H$  aplicado va aumentando, los dominios van rotando y las paredes se van desplazando hasta llegar al punto en que todos los dominios del material orientados van la misma dirección que el campo aplicado (derecha), alterando las dimensiones del material en el proceso.

Cuando se aplica un campo magnético en un material fM o FM, las paredes de Bloch cambian y los dominios rotan en la dirección del campo, lo cual causa un cambio en las dimensiones del material. La razón por la cual un cambio en los dominios magnéticos de un material resulta en un cambio en las dimensiones de los materiales es la anisotropía magnetocristalina, ya que casi siempre se requiere más energía para magnetizar un material cristalino en una dirección que en otra. Si se aplica un campo magnético al material en un ángulo con respecto a un eje de magnetización fácil, el material comenzará a reorganizar su estructura para que un eje fácil se alinee con el campo para minimizar la energía libre del sistema. Y dado que diferentes direcciones de cristal están asociadas con diferentes longitudes, este efecto induce un esfuerzo en el material [62]. La **Figura 2.3** ilustra este mecanismo. En esta figura se inicia con un material no magnetizado (izquierda) y, conforme la magnitud del campo  $H$  aplicado va aumentando, los dominios van rotando para orientarse en la misma dirección que el campo. Las paredes de los dominios también se van desplazando hasta llegar al punto en que todos los dominios del material orientados van en la misma dirección que el campo

aplicado (derecha). En este punto la magnetización del material es la magnetización de saturación. Nótese cómo las dimensiones del material se ven alteradas en el proceso.

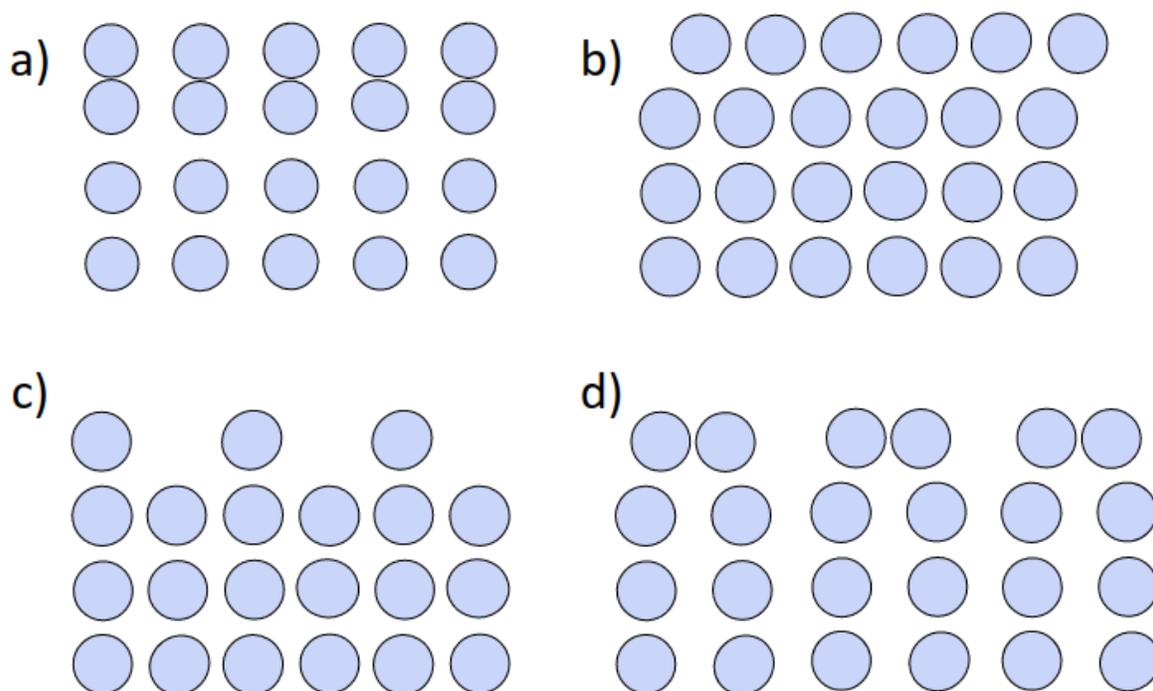
## **2.4. Estudio de superficies: relajaciones y reconstrucciones**

En el estudio de materiales, hay que tomar en cuenta que todo objeto real está limitado por superficies. La mayoría de los modelos físicos no contemplan este aspecto debido a que el hacerlo complicaría considerablemente el análisis y a que ya funcionan bastante bien para predecir la mayoría de las propiedades físicas [63], sin mencionar que los átomos presentes en la superficie sólo son visibles con técnicas experimentales muy sensibles y que sólo es necesario estudiarlos al analizar procesos físicos que estén específicamente mediados por las superficies.

Dentro de un sólido, la posición de cada átomo está definida por las fuerzas individuales que ejercen los átomos a su alrededor. Puesto que en una superficie el número de átomos a su alrededor es distinto, las fuerzas interatómicas vienen de una sola dirección: el bulto. Este desbalance resulta en que los átomos cercanos a la superficie toman posiciones con diferente espaciamiento y/o simetría que el resto de los átomos dentro del cristal, creando una estructura diferente para la superficie. Estos son los conceptos de relajación y reconstrucción [64], ambos aspectos básicos del estudio de superficies.

La relajación u optimización estructural se refiere al cambio de posición de los átomos en la superficie en relación con los átomos en el bulto, pero conservando la misma celda unitaria en la superficie. Normalmente este movimiento se da de manera ortogonal al plano de la superficie, aunque también puede haber una relajación en una dirección lateral que minimice la energía posicional. Este fenómeno es muy común en la mayoría de los metales [65].

La reconstrucción se refiere al cambio en la estructura bidimensional de la capa superficial, además de la relajación dada. Hay que tomar en cuenta que en condiciones “normales” la superficie de un sólido está muy lejos de ser ideal. Normalmente, hay mucha reactividad hacia átomos y moléculas en el ambiente, lo que lleva a la formación de ad átomos, vacancias, morfología escalonada, entre otros defectos superficiales. Todos estos defectos también pueden inducir reconstrucciones donde la estequiometría de la superficie sea diferente a la del bulto. En los experimentos de deposición de superficies, la reconstrucción inducida por adsorción depende principalmente de la composición del sustrato y el adsorbato y en las condiciones ambientales [64]. Los fenómenos de relajación y reconstrucción están ilustrados en la **Figura 2.4**.



**Figura 2.4.** Representación gráfica de la (a) relajación normal, (b) relajación lateral, (c) reconstrucción por fila faltante y (d) reconstrucción por apareamiento en superficies.

### 2.4.1. Notación de Wood

La notación de Wood es una forma de referirse a una determinada superficie reconstruida. El primer paso es la caracterización de la orientación cristalográfica

(*hkl*) del sustrato con composición química *S*. La forma general de la notación de Wood es [66]:

$$S(hkl) \kappa(m \times n) R\varphi \quad (2.6)$$

donde  $\kappa$  puede ser una “*p*” (de primitiva) o una “*c*” (de centrada), de acuerdo a la forma en la que la celda unitaria de la red de Bravais esté definida. Cuando  $\kappa$  está omitida se refiere a la notación primitiva implícitamente. *m* y *n* indican las razones de las magnitudes de los vectores base de las redes de la superficie y el bulto. El símbolo *Rφ* indica una rotación de la celda unitaria de  $\varphi$  grados con respecto a la celda unitaria del sustrato. Si no hay rotación se puede omitir este símbolo.

## 2.5. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una herramienta de la mecánica cuántica que provee un método para describir las interacciones dadas en un gas de electrones en un sólido. Está basada en los trabajos de Hohenberg-Kohn [67] y Kohn-Sham [68]. En su artículo, Hohenberg-Kohn demostraron que la energía total de un gas de electrones es un funcional único de la densidad electrónica (de ahí el nombre de la teoría). Esta teoría está basada en varios pilares de la mecánica cuántica que a continuación serán revisados.

### 2.5.1. La ecuación de Schrödinger

En principio, la ecuación de Schrödinger permite encontrar las energías  $E_i$  y las funciones de onda  $\Psi_i$  características de cualquier sistema cuántico. En un sistema con *M* núcleos y *N* electrones, se puede expresar en su forma independiente del tiempo como:

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2.7)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano (que representa la energía total),  $\mathbf{r}_k$  representa las coordenadas espaciales (y de espín) del  $k$ -ésimo electrón y  $\mathbf{R}_k$  representa las coordenadas espaciales del  $k$ -ésimo núcleo [69].

La ecuación (2.7) sólo tiene solución analítica para un número muy limitado de casos, por ejemplo cuando  $M = N = 1$  (el caso del átomo de hidrógeno). En cualquier otro caso, esta ecuación resulta demasiado complicada de resolver, a lo que se le conoce como el problema de muchos cuerpos. El hecho de no poder resolver esta familia de ecuaciones no ha impedido a los científicos poder trabajar con sistemas cuánticos más complicados, ya que existen varias aproximaciones conocidas que permiten su resolución hasta cierto grado de exactitud. Para tener idea de estas aproximaciones primero hay que expresar el Hamiltoniano  $\hat{H}$  en su forma desarrollada, como se muestra a continuación:

$$\hat{H} = \hat{K}_n + \hat{K}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (2.8)$$

donde  $\hat{K}$  denota el operador de energía cinética y  $\hat{V}$  el de energía potencial. Los subíndices  $n$  y  $e$  indican que se refiere al núcleo o al electrón, respectivamente. En las energías potenciales, el doble subíndice indica interacciones repulsivas núcleo-núcleo y electrón-electrón y las interacciones atractivas núcleo-electrón, respectivamente.

### 2.5.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La ecuación (2.8) se puede simplificar comparando las magnitudes de las masas de los núcleos y las de los electrones. Las fuerzas que experimentan los núcleos y los electrones son Coulombianas y de la misma magnitud, por lo que los cambios en sus momentos debido a estas fuerzas también deben ser de la misma magnitud. Tomando en cuenta que un electrón es alrededor de 1800 veces más ligero que un protón y si suponemos que los momentos de ambos son iguales, entonces la velocidad de los núcleos debe ser mucho menor a la de los electrones e incluso –si llevamos esta consideración al límite– podemos considerarlos fijos en

el espacio. Lo anterior implica que  $\hat{K}_n = 0$  y que  $\hat{V}_{nn}$  se vuelve constante ( $\hat{V}_{nn} \rightarrow V_{nn}$ ). A esto se le conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer [69]. Como consecuencia de lo anteriormente mencionado,  $\hat{H}$  se separa en un componente electrónico  $\hat{H}_e$  y otro nuclear  $\hat{H}_n$ , quedando de la forma:

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

Cada uno recibe un tratamiento por separado, creando una función de onda electrónica  $\Psi_e$  con su energía asociada  $E_e$ . Finalmente, la energía total se expresa como:

$$E_{tot} = E_e + E_n \quad (2.10)$$

La siguiente aproximación consiste en considerar que cada electrón se puede tratar por separado. De este modo, los electrones se mueven en un potencial promedio  $\hat{V}_e$  que representa todos los demás electrones en el sistema y los potenciales externos. Esto implica que:

$$\hat{V}_e = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (2.11)$$

Tomando en cuenta (2.11), se puede expresar la ecuación de Schrödinger de un electrón como sigue:

$$(\hat{K}_e + \hat{V}_e)\psi_i(\mathbf{r}) = E\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

donde  $\psi_i(\mathbf{r})$  es la función de onda del i-ésimo electrón.

### 2.5.3. El principio variacional

El principio variacional es uno de los pilares de la DFT y se puede expresar como sigue: “El valor esperado de un Hamiltoniano  $\hat{H}$  calculado usando una función de onda de prueba  $\Psi_p$  es una cota superior  $E_p$  para la energía del estado base  $E_0$ , que es el valor esperado del Hamiltoniano  $\hat{H}$  calculado usando la función de onda

del estado base  $\Psi_0$ ” [70]. Esto se puede expresar en notación de Dirac como sigue:

$$\langle \Psi_p | \hat{H} | \Psi_p \rangle = E_p \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.13)$$

El principio variacional proporciona el punto de partida para casi todos los métodos aproximados de resolución a la ecuación de Schrödinger, ya que gracias a él se puede usar un algoritmo en el cual se resuelve de una forma aproximada de la ecuación de Schrödinger indefinidas veces hasta que  $E_p$  cumpla con un cierto criterio de convergencia (conocido como ciclo de autoconsistencia).

#### 2.5.4. Aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock

La aproximación de Hartree sigue de la aproximación de Born-Oppenheimer y la principal característica que la define es que supone que la función de onda de prueba es un producto de todas las funciones de onda de cada electrón [71], como sigue:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.14)$$

Sin embargo, una falla que tiene el modelo de Hartree es que no toma en cuenta el principio de exclusión de Pauli, que dice que no puede haber dos electrones en el mismo estado dentro de un sistema cuántico. Este principio se generaliza en mecánica cuántica con el principio de antisimetría, que dice que todos los fermiones están descritos por una función de onda antisimétrica [72]. Esto está expresado en la siguiente ecuación:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.15)$$

La función de onda propuesta por Hartree en (2.14) no cumple con (2.15), por lo que se hizo un ajuste para crear la aproximación de Hartree-Fock [71]. En esta, la función de onda se define como una entidad matemática conocida como el determinante de Slater  $\Phi$ , que está definido como sigue:

$$\Psi = \Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_1 \ \psi_2 \ \dots \ \psi_N) \quad (2.16)$$

donde

$$\Psi_i = [\psi_i(\mathbf{r}_1) \ \psi_i(\mathbf{r}_2) \ \dots \ \psi_i(\mathbf{r}_N)]^T \quad (2.17)$$

$\psi_i$  es un vector columna (como denota el operador transposición  $T$ ),  $\det$  señala que se está tomando el determinante. La función de onda propuesta en la aproximación de Hartree-Fock cumple con el principio de antisimetría porque es una propiedad de los determinantes que al cambiar un par de columnas o renglones de lugar, el signo del determinante cambia.

### 2.5.5 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Los teoremas de Hohenberg y Kohn (HK) se encuentran en el corazón de la DFT. En su primer teorema, se establece que el potencial externo  $\hat{V}_e$  en (2.12) es un funcional único de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Como consecuencia de esto, la función de onda (junto con cualquier otro observable del sistema) se pueden expresar en términos de  $\rho(\mathbf{r})$ . Así pues, toda la información del sistema la podemos saber sólo conociendo su densidad electrónica [73]. Probablemente el observable más importante es la energía, que se puede expresar gracias al primer teorema de HK en términos de la densidad electrónica con notación de bracket como sigue:

$$E[\rho] = \langle \Psi_\rho[\rho] | \hat{H}_e | \Psi_\rho[\rho] \rangle \quad (2.18)$$

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn tiene relación directa con el principio variacional y dice que la densidad electrónica que minimice la energía del funcional global es la verdadera densidad de electrones correspondiente a las soluciones completas de la ecuación de Schrödinger [74]. En forma de ecuación, este teorema se puede escribir como:

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] \quad (2.19)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad electrónica del estado base del sistema.

### 2.5.6 Densidad electrónica

Gracias a los teoremas de HK es posible obtener toda la información de un sistema cuántico conociendo su densidad electrónica. Cabe aclarar que a pesar de que pareciera que la densidad electrónica es una variable arbitraria, en realidad esta contiene mucha información en forma implícita del sistema en cuestión. La densidad electrónica se define como una integral múltiple sobre las coordenadas espaciales de todos excepto uno de los electrones [75]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.20)$$

$\rho(\mathbf{r})$  nos dice la probabilidad de encontrar un electrón en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  con un espín arbitrario. Estrictamente hablando,  $\rho(\mathbf{r})$  es una densidad de probabilidad, pero es común que se le llame densidad electrónica.

Analizando la ecuación (2.20) es claro que se puede saber el número de electrones  $N$  conociendo la densidad electrónica. Al recordar la condición de normalización de las funciones de onda, lo anterior esto se expresa como sigue:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = N \quad (2.21)$$

Asimismo, la densidad electrónica contiene información sobre la posición del núcleo atómico  $\mathbf{R}$  y su respectiva carga  $Z$  gracias a la condición de cúspide de Kato [76, 77], que se expresa como sigue:

$$\frac{\partial}{\partial r} \bar{\rho}(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}} = -2Z\bar{\rho}(\mathbf{R}) \quad (2.22)$$

donde  $\bar{\rho}$  es la densidad electrónica promediada esféricamente.

De este modo, las ecuaciones (2.21) y (2.22) nos permiten, en principio, obtener toda la información necesaria para crear el Hamiltoniano de cualquier sistema cuántico a partir de la densidad electrónica [75].

### 2.5.7 Ecuaciones de Kohn-Sham

En el tratamiento que le dieron Kohn-Sham (KS) se busca aproximar a un funcional universal  $F[\rho]$  que permite separar los componentes del sistema cuya definición se conoce de los componentes que son desconocidos y contiene los términos de energía cinética y potencial de los electrones. La propuesta de KS para aproximar este funcional es:

$$\hat{F}[\rho] = \hat{T}_s[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (2.23)$$

donde  $\hat{T}_s$  representa la energía cinética de un gas de electrones no interactuante (no es igual a la de un sistema interactuante),  $\hat{J}$  representa la energía electrostática clásica y  $\hat{E}_{xc}$  es una definición implícita de la energía de correlación e intercambio, fenómenos puramente cuánticos que incluyen la energía de interacción electrostática no clásica y también la diferencia entre  $\hat{T}_s$  con la energía cinética de un sistema interactuante [78].

Kohn y Sham realizaron un análisis variacional a  $\hat{F}[\rho]$  para poder definir su primera ecuación. En esta, se iguala el potencial que sienten los electrones en el sistema a un potencial externo local ficticio  $\hat{V}_{KS}$  (el potencial de KS), en el cual las partículas no interactuantes se mueven. De este modo, la primer ecuación de KS se expresa como:

$$[\hat{K}_e + \hat{V}_{KS}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

El potencial de KS está definido tomando en cuenta tres componentes,  $\hat{V}_{ee}$ ,  $\hat{V}_{ne}$  y el potencial de correlación e intercambio  $\hat{V}_{xc}$  (que se relaciona directamente con  $E_{xc}$ ). Éste último y  $E_i$  son las únicas incógnitas de la ecuación

(2.24). La segunda ecuación de KS relaciona a la densidad electrónica con la función de onda  $\psi_i$  como sigue [79]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N \langle \psi_k(\mathbf{r}) | \psi_k(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.25)$$

### 2.5.8 Teoría del funcional de la densidad de espín polarizado

En materiales magnéticos los electrones se comportan de manera distinta dependiendo de la orientación de sus espines. Es debido a este fenómeno que se realizó una modificación a la ya existente DFT para realizar el análisis tomando en cuenta la polarización de los espines. A esto se le conoce como modelo de Stoner [80] y en este se describe la densidad electrónica como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

donde  $\rho_+$  y  $\rho_-$  representan las densidades de espines hacia arriba y hacia abajo, respectivamente. En el modelo de Stoner se realizan los ajustes correspondientes a las ecuaciones (2.18-25).

### 2.5.9 Aproximación de Gradiente Generalizado

Finalmente, ya se ha dicho que el valor exacto de  $\hat{V}_{xc}$  es desconocido. Sin embargo, existen varias aproximaciones que se pueden hacer al valor de este potencial. Las más importantes se basan en el hecho de que todo sistema real tiene una densidad electrónica que varía en función de sus coordenadas espaciales  $\mathbf{r}$ , así que incluyen la razón de cambio de la densidad para aproximar localmente a  $\hat{V}_{xc}$ . Estas aproximaciones son llamadas GGA (*General Gradient Approximation*) [73] y tienen la forma general:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial}{\partial \rho} \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

donde  $\partial$  denota la derivada parcial y  $\nabla$  es el operador diferencial nabra.

# Capítulo 3. Metodología computacional

---

## 3.1 Detalles computacionales

Se realizaron cálculos de espín polarizado de acuerdo a la teoría del funcional de la densidad, tal y como se implementa en el software Quantum ESPRESSO [81]. La energía de intercambio y correlación se calculó en base a la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [82]. Se utilizaron pseudopotenciales escalares relativistas ultrasuaves [83] en todos los cálculos. Se realizaron optimizaciones por mínima energía y se establecieron los cortes de energía cinética para las funciones de onda y la densidad de carga en 45 y 360 Ry, respectivamente. Los cálculos autoconsistentes se realizaron utilizando mallas de Monkhorst-Pack [84] en la zona de Brillouin centradas en  $\Gamma$  con  $10 \times 10 \times 10$  puntos k para el bulto,  $5 \times 10 \times 1$  puntos k para la superficie  $1 \times 1$  y  $3 \times 10 \times 1$  puntos k para la superficie  $3 \times 1$ . El número de puntos k se triplicó en cada caso para la realización de los cálculos de estructura electrónica. Se utilizó el método de Methfessel-Paxton [85] con una dispersión gaussiana de 0.01 Ry. Finalmente, se usó el método de tetraedro mejorado implementado por Blöchl, *et. al.* [86] para las integraciones de la zona de Brillouin en los cálculos de la densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés) totales y proyectados.

## 3.2 Metodología

### 3.2.1 Cálculos en los bultos

Usando los parámetros mencionados en la sección anterior, primeramente se realizó una optimización estructural por energías mínimas en las estructuras en bulto. Se probaron las configuraciones FM, AFM, no magnética (NM) y fM en los bultos durante la relajación estructural. Los parámetros de red y órdenes

magnéticos óptimos fueron utilizados en el resto de los cálculos. Se calculó la DOS total y proyectada con espín polarizado en ambos bultos.

Posteriormente, se calculó la entalpía de formación del bulto de la fase  $\text{DO}_3$  y se analizó su comportamiento magnetostrictivo considerando que en [44] el  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  se deposita en sustratos de  $\text{Mn}_3\text{N}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{MnN}$ . Dichos sustratos generan diferentes desajustes de red (entre 2.4% y 3%). El bulto  $\text{DO}_3$  se deformó hasta el valor de deformación del 0.03, que incluye todas las posibles deformaciones inducidas por sustrato. También se comprimió el sistema en un 1% para estudiar el comportamiento de los momentos magnéticos. Se analizaron deformaciones isotrópicas y anisotrópicas en el plano (001).

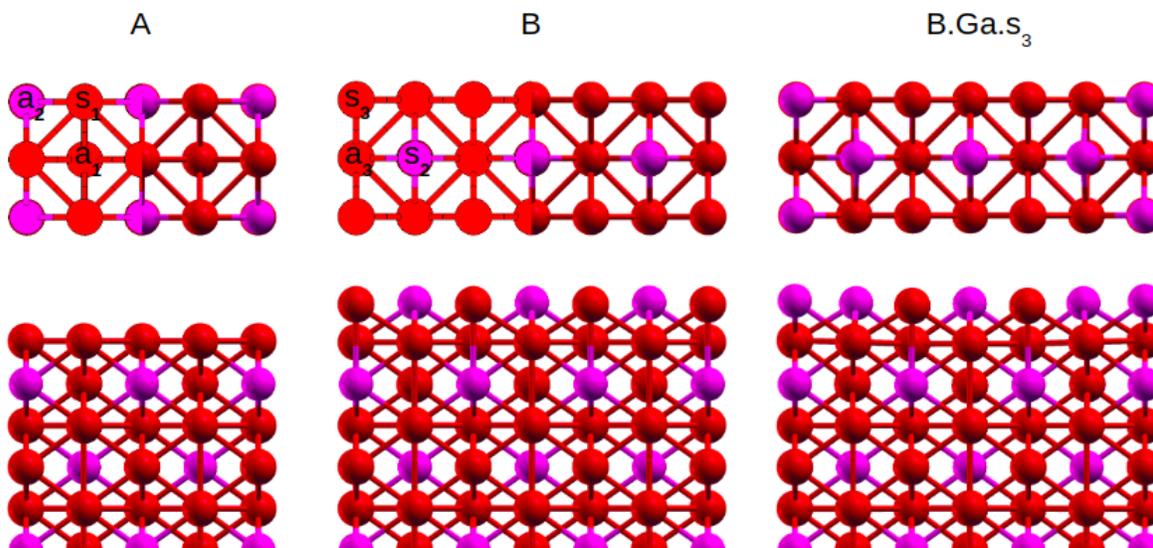
### 3.2.2 Cálculos en las superficies

Se definieron dos modelos de superficie posibles basadas en la celda unitaria del bulto de la fase  $\text{DO}_3$  repetida 2 o 3 veces en dirección de  $a$ , 1 vez en  $b$  y 5 veces en  $c$ , respectivamente. Estos modelos consistían en superficies terminadas solamente en Fe y en FeGa, etiquetadas A y B en la **Figura 3.1**, respectivamente. Se generaron varias reconstrucciones a partir de A y B. Las superficies A y B mantienen las simetrías  $1 \times 1$  (según la notación de Wood) de los bultos, pero sus reconstrucciones ya no, como se explica más adelante.

Los criterios a tomar en cuenta para definir las reconstrucciones fueron los siguientes: (i) las superficies se obtuvieron experimentalmente en [44] por crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés) a temperaturas entre 360 y 420 °C y para tener en cuenta los posibles defectos que pueden surgir se tomaron en cuenta átomos sustituidos o adsorbidos. (ii) Se llevó a cabo un análisis geométrico de la imagen experimental de STM mostrada en la **Figura 1.3** (ver **Anexo 3**).

En la **Figura 3.1** se muestran los modelos A y B, superficies ideales no reconstruidas. Las etiquetas  $a_x$  y  $s_x$  ( $x = 1,2,3$ ) señalan posiciones para adsorciones

y sustituciones en las superficies, respectivamente. La nomenclatura para las reconstrucciones de las superficies va como sigue: (superficie en que está basada).(metal añadido).(posición de adsorción/sustitución). De este modo, A.Fe.a<sub>1</sub> y A.Fe.a<sub>2</sub> son reconstrucciones 2×1 con un átomo de Fe adsorbido en las posiciones a<sub>1</sub> y a<sub>2</sub>, respectivamente. Lo mismo va para A.Ga.a<sub>1</sub> y A.Ga.a<sub>2</sub> pero con átomos de Ga. El modelo A.Ga.s<sub>1</sub> representa a una reconstrucción 2×1 con un átomo de Ga sustituyendo al Fe en la posición s<sub>1</sub>. Similarmente, los modelos B.Fe.a<sub>3</sub> y B.Ga.a<sub>3</sub> representan reconstrucciones 3×1 con átomos de Fe/Ga adsorbidos en la posición a<sub>3</sub>, respectivamente. Finalmente, los modelos B.Fe.s<sub>2</sub> y B.Ga.s<sub>3</sub> representan reconstrucciones 3×1 con átomos de Fe/Ga sustituidos en las posiciones s<sub>2</sub> y s<sub>3</sub>, respectivamente. Nótese que las posiciones de adsorciones pueden ser ocupadas por átomos de ambos metales mientras que las posiciones de sustituciones sólo con uno. Esto sucede porque al reemplazar un átomo por otro idéntico se deja a la superficie intacta. Las ilustraciones de todas las reconstrucciones (inestables) tratadas se muestran en el **Anexo 2**.



**Figura 3.1.** Vistas superior y frontal de algunas superficies propuestas. A es una superficie 1×1 terminada en Fe. B es una superficie 1×1 terminada en FeGa. Las posiciones a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub> representan sitios para adsorciones y s<sub>1</sub>, s<sub>2</sub>, s<sub>3</sub> representan sitios para sustituciones. La configuración B.Ga.s<sub>3</sub> es una reconstrucción 3×1 basada en B con una sustitución de Ga en la posición s<sub>3</sub>.

Se mantuvo una simetría de inversión en cada celda de superficie para reducir el costo computacional, por lo que en realidad se trabajó con dos superficies equivalentes. Se dejaron espacios vacíos de  $\sim 11 \text{ \AA}$  al final de las superficies para evitar interacción con su superficie equivalente.

Luego se utilizó el formalismo de Energía de Formación de Superficie (EFS) adaptado de [83,84] para comparar la estabilidad de las distintas reconstrucciones y determinar la más estable. El uso de este formalismo fue necesario dado que se trató con un número diferente de átomos en cada reconstrucción de superficie. Un desarrollo más detallado de este formalismo se muestra en el **Anexo 1**. Una vez determinadas las superficies más estables, se calculó la EFS de estas pero con una deformación en el plano (001) igual a la inducida al ser depositadas las superficies sobre un sustrato de MnN (como fue realizado en el experimento de Andrada-Oana, *et. al.*) y se compararon con las demás reconstrucciones.

Luego, se obtuvieron imágenes STM teóricas (TH-STM) de las reconstrucciones más estables usando la teoría de Tersoff-Hamann [89]. Las simulaciones fueron hechas posicionando la punta a una distancia de  $4 \text{ \AA}$  con un voltaje de  $+2.0 \text{ V}$  (como se fue utilizada en [44]). Finalmente, se calculó el momento magnético por átomo en las superficies más estables antes y después de la deformación y se discutió el cambio en el comportamiento magnético de las superficies a lo largo de las distintas capas atómicas.

## Capítulo 4. Resultados y discusiones

---

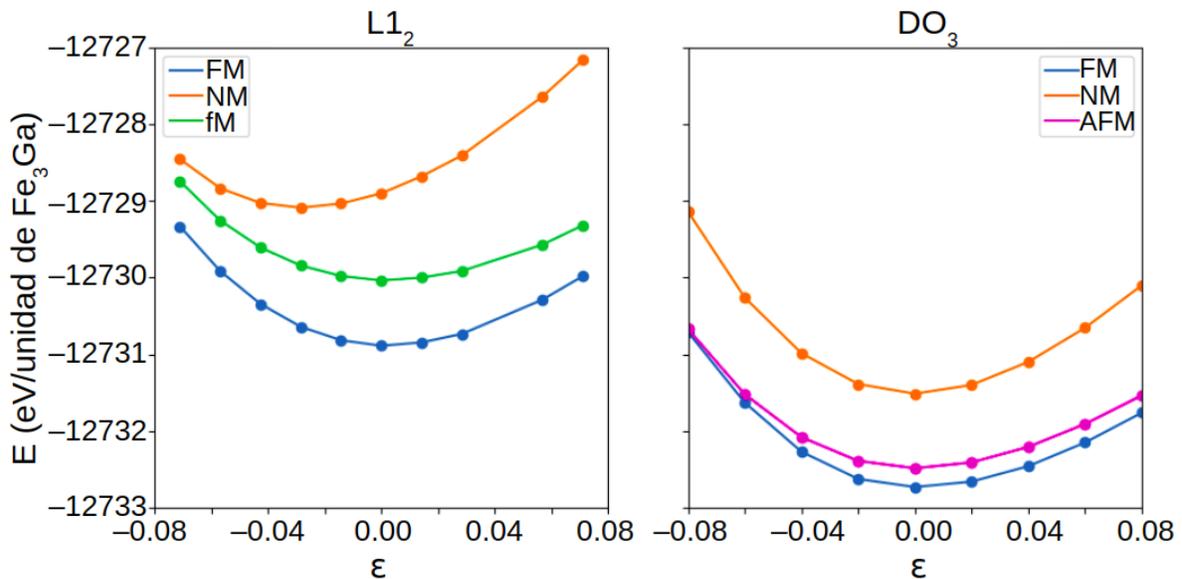
### 4.1 Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los bultos

En el artículo publicado por Andrada-Oana, *et. al.* se hipotetizó que la capa de  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  depositada en MnN se trataba de reconstrucción superficial de una mezcla de fases ordenadas cercanas a la concentración de Ga utilizada ( $x \sim 23.6$ ) [44]. Estas fases pueden ser  $\text{B}_2$ ,  $\text{DO}_3$  o una mezcla de  $\text{L1}_2$  con  $\text{A}_2$ , según el diagrama de fases del  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  presentado en la **Figura 1.1**. Sin embargo, las fases  $\text{L1}_2$  y  $\text{DO}_{19}$  puras tienen una concentración de Ga que excede a la utilizada en el experimento. Tomando en cuenta que las superficies se obtuvieron en el experimento mediante MBE a temperaturas entre 360 y 420 °C, se descartó la posibilidad de que fuera  $\text{B}_2$ , ya que esta sólo es estable a temperaturas superiores a los 650 °C [11].

Quedan las posibilidades de que sea  $\text{DO}_3$  o una mezcla de  $\text{L1}_2$  con  $\text{A}_2$ . En [90] Golovin, *et. al.* reportan que la formación de la fase  $\text{DO}_3$  comienza a darse a partir de los 150 °C, mientras que la fase  $\text{L1}_2$  se empieza a formar después de un recocido de 4 horas a 350 °C. Si bien no se menciona el tiempo de síntesis en [44], se menciona que el grosor de la película depositada es de  $48 \pm 4$  nm. Las tasas de crecimiento de MBE típicas son de 1 Å (capa atómica) por segundo [91]. Con esto se puede estimar que el crecimiento en [44] tomó un tiempo de  $\sim 480$  s, lejos de poder formar la fase  $\text{L1}_2$ . Así pues, queda la fase  $\text{DO}_3$  como principal candidato para explicar la morfología obtenida en el experimento.

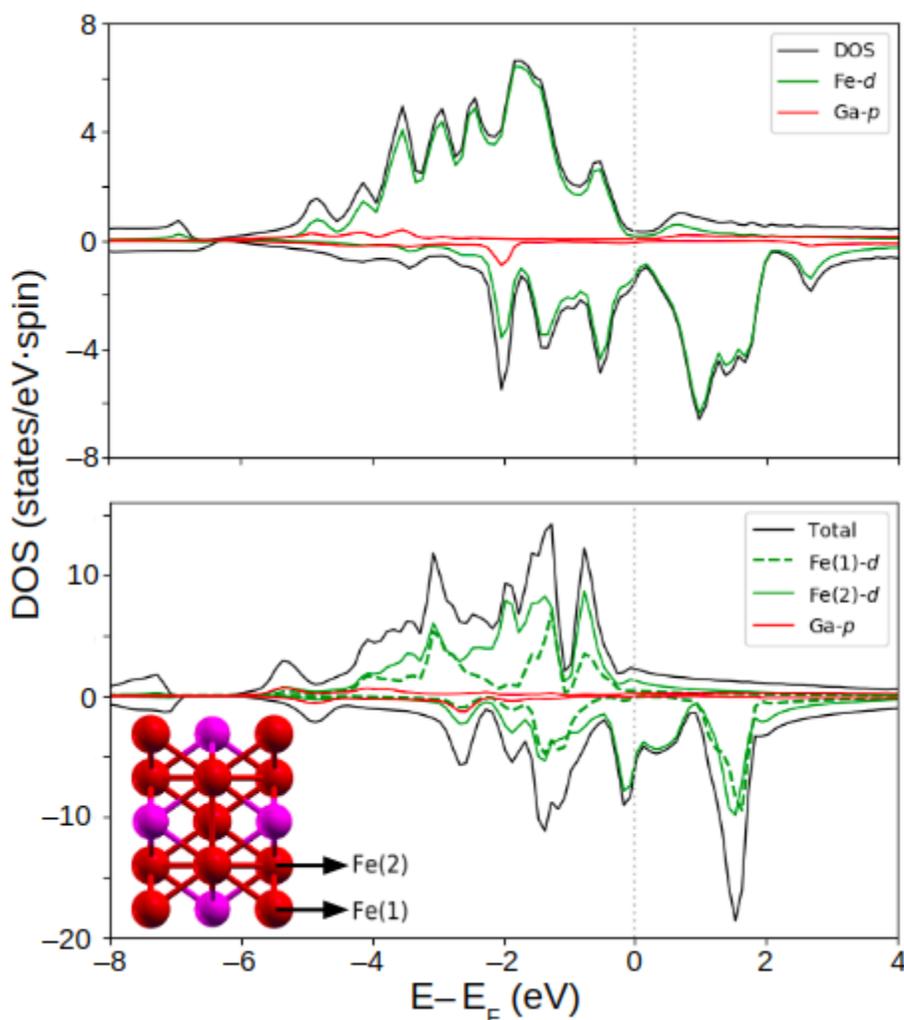
Los valores optimizados de las celdas unitarias fueron  $a = 3.729$  Å y  $a, c = 4.096, 5.805$  Å para las fases  $\text{L1}_2$  y  $\text{DO}_3$ , respectivamente. Estos valores están en excelente acuerdo con los valores reportados de  $a = 3.67$  Å y  $a, c = 4.097, 5.794$  Å [12]. Al comparar las energías de las celdas unitarias se

descubrió que el orden FM era el más estable en ambas fases. La energía del estado base de la fase  $L1_2$  fue  $-12\,730.88\text{ eV/unidad de }Fe_3Ga$ , con una diferencia de  $1.80$  y  $0.85\text{ eV/unidad de }Fe_3Ga$  con las configuraciones NM y fM, respectivamente. La energía del estado base de la fase  $DO_3$  fue de  $-12\,732.73\text{ eV/unidad de }Fe_3Ga$ , con una diferencia de  $1.22$  y  $0.25\text{ eV/unidad de }Fe_3Ga$  con las configuraciones NM y AFM, respectivamente. La **Figura 4.1** ilustra las comparaciones de las energías de los distintos órdenes magnéticos. Estos resultados concuerdan con la literatura, ya que es bien sabido que las aleaciones de Fe-Ga se comportan como ferromagnetos [10,12,41].



**Figura 4.1.** Gráficas de energía del bulto ( $E$ ) vs deformación isotrópica ( $\epsilon$ ) de la fase  $L1_2$  (izquierda) y de la fase  $DO_3$  (derecha) para diferentes configuraciones magnéticas.

En cuanto a las propiedades electrónicas, los cálculos de DOS de espín polarizado mostrados en la **Fig. 4.2** muestran que, tanto en la fase  $L1_2$  como en la  $DO_3$ , la mayoría de los estados de espín-arriba se encuentran por debajo del nivel de Fermi, en clara asimetría con los estados espín-abajo, mostrando un comportamiento característico de un material ferromagnético.



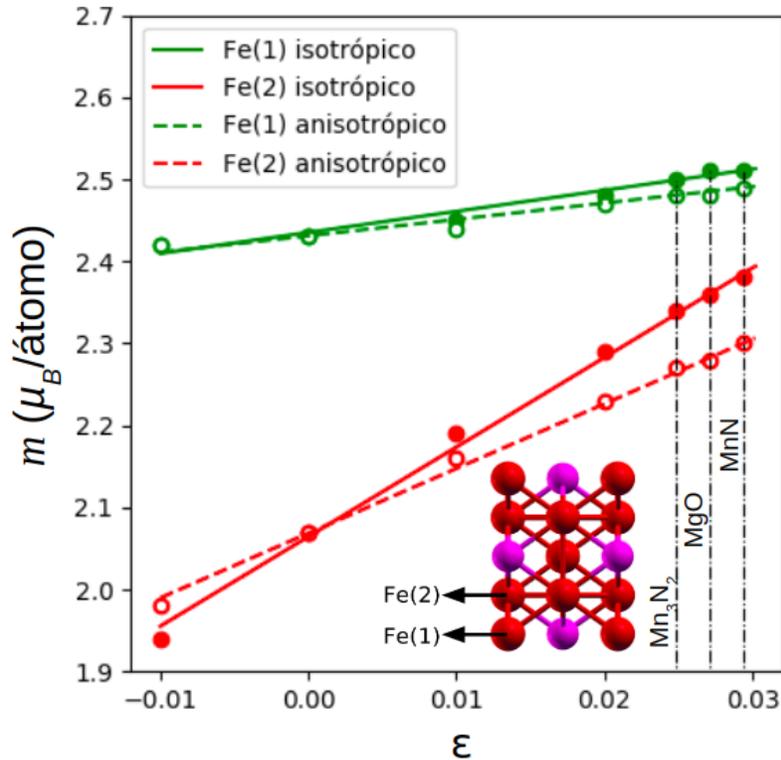
**Figura 4.2.** Densidad de estados total y proyectada de espín polarizado de las estructuras en bulto  $L1_2$  (arriba) y  $DO_3$  (abajo). Están señalados Fe(1) y Fe(2). El nivel de Fermi está ubicado en 0 eV (línea gris punteada).

Asimismo, la DOS proyectada muestra que la contribución principal a los estados cercanos al nivel de Fermi proviene de los orbitales-d del Fe, con una contribución casi nula del Ga a dichos estados. En cuanto a la fase  $DO_3$ , nótese que está conformada por capas alternantes con conformaciones de Fe y FeGa, lo que lleva a la presencia de dos tipos de átomos de Fe: Fe(1) y Fe(2). El primero está relacionado a la capa de FeGa y el segundo a la capa de Fe. Se observa una hibridización entre los orbitales Fe(1)-d y Ga-p (línea verde punteada y línea roja

continua, respectivamente) alrededor de  $-3 eV$ . Estos resultados también concuerdan con la literatura [12]. Finalmente, puesto que los átomos de Fe tienen diferentes entornos a sus alrededores, se espera que haya diferencia en sus momentos magnéticos.

Debido al alto costo computacional de los cálculos a continuación, a partir de este punto sólo se siguió analizando a la fase  $DO_3$  por ser el candidato principal a conformar la morfología encontrada en el experimento. Con las energías encontradas se calculó que su entalpía de formación ( $H_f$ ) tiene un valor de  $0.188 eV/unidad\ de\ Fe_3Ga$ , en gran concordancia con los valores de  $0.376 \pm 0.58$  [92] y  $0.416 \pm 0.328 eV/unidad\ de\ Fe_3Ga$  [93] reportados en la literatura. Se utilizó una definición de  $H_f$  con un signo opuesto a su definición estandarizada, de modo que toma un valor positivo cuando el producto es más estable y uno negativo cuando los reactivos lo son.

Al analizar el comportamiento magnetostrictivo de la fase  $DO_3$  mostrado en la **Figura 4.3**, está claro que el momento magnético aumenta linealmente con la deformación dentro de la región examinada. Notoriamente, el momento magnético del Fe(1) siempre es mayor que el del Fe(2). Este fenómeno, así como el comportamiento magnetostrictivo de la fase  $DO_3$  del  $Fe_3Ga$  están asociados con la hibridación entre los orbitales Fe(1)-d y Ga-p previamente mencionada. Zhang y Wu [94] proporcionan una explicación más detallada de esto, donde atribuyen la magnetostricción de la fase  $DO_3$  a estados no vinculantes alrededor del nivel de Fermi. Otra cosa a tomar en consideración es que la estructura  $DO_3$  tiene un desajuste de red que induce una deformación entre 0.024 y 0.03 con cada sustrato utilizado en [44]. Lo anterior quiere decir que los valores de todos los desajustes están muy cercanos entre sí.

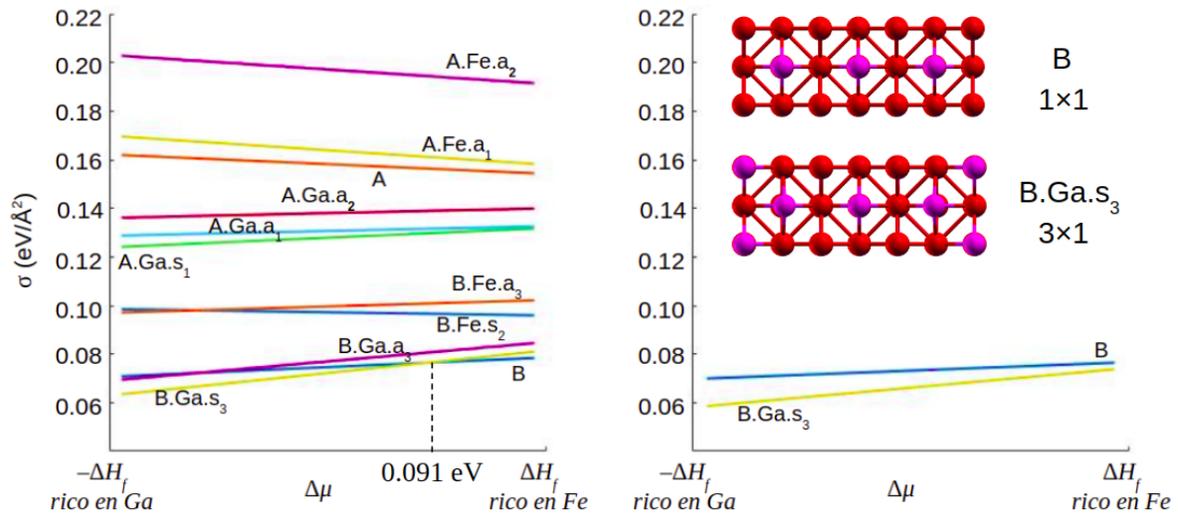


**Figura 4.3.** Momento magnético ( $m$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) de la fase  $\text{DO}_3$  del  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  para pequeñas deformaciones. La expansión anisotrópica se realizó aplicando la misma deformación en los parámetros de red  $a$  y  $b$  y fijando  $c$  a su valor óptimo.

La inusual morfología en filas encontrada en el experimento de Andrada-Oana, *et. al.* se encontró en una muestra depositada sobre MnN (que es AFM) en la dirección [001], lo que induce una deformación de 0.0294. Las deformaciones inducidas al depositar la fase  $\text{DO}_3$  sobre  $\text{Mn}_3\text{N}_2$  y MgO a lo largo de la dirección [001] son 0.0248 y 0.0271, respectivamente. De nuevo, todos estos valores de deformación son muy cercanos entre sí y no se considera que la diferencia sea lo suficientemente grande como para ser la causa de la morfología de filas presente en el experimento. Así pues, se propone que la morfología en líneas presente en el experimento no se debe a la magnetostricción presente en la fase  $\text{DO}_3$ , ni a los desajustes de la red inducidos por los diferentes sustratos, sino que es más probable que deba a una serie de reconstrucciones de superficie. La evaluación de esta idea se discute en las siguientes secciones.

## 4.2 Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de las superficies

Los resultados del análisis de estabilidad se muestran en la **Figura 4.4** a continuación. En esta, los valores de  $\sigma$  más bajos están relacionados con las superficies más estables.



**Figura 4.4.** Energía de Formación de Superficie ( $\sigma$ ) vs potencial químico ( $\Delta\mu$ ) para (a) las superficies propuestas y (b) efecto de la deformación máxima (inducida por el MnN) en la estabilidad de los modelos más estables.  $\sigma$  se grafica para un valor de  $\Delta\mu$  que varía entre condiciones ricas en Ga ( $-\Delta H_f$ ) y condiciones ricas en Fe ( $\Delta H_f$ ). La entalpía de formación experimenta una reducción de  $0.032$  eV/unidad de  $Fe_3Ga$ . Las líneas amarilla y azul hasta abajo corresponden a las superficies B.Ga.s<sub>3</sub> y B, respectivamente.

En la **Figura 4.4a** se observa que la superficie terminada en Fe (superficie A) no es estable bajo ningún rango de potencial químico. Las superficies estables se basan en la superficie idealmente terminada con FeGa (superficie B) en una reconstrucción simple 1x1 para condiciones ricas en Fe ( $\Delta\mu \rightarrow \Delta H_f$ ) y en la reconstrucción 3x1 inducida en la superficie B al enriquecerla con Ga. Para ello, un átomo de Fe de la primera capa ha sido intercambiado por un átomo de Ga, lo que conduce a una estructura estable, la reconstrucción B.Ga.s<sub>3</sub>. Esta superficie es estable desde Ga intermedio ( $\Delta\mu = 0.091$  eV/unidad de  $Fe_3Ga$ ) hasta condiciones ricas en Ga ( $\Delta\mu \rightarrow -\Delta H_f$ ). El rango de estabilidad de esta reconstrucción cae dentro de lo esperado, ya que se están generando superficies

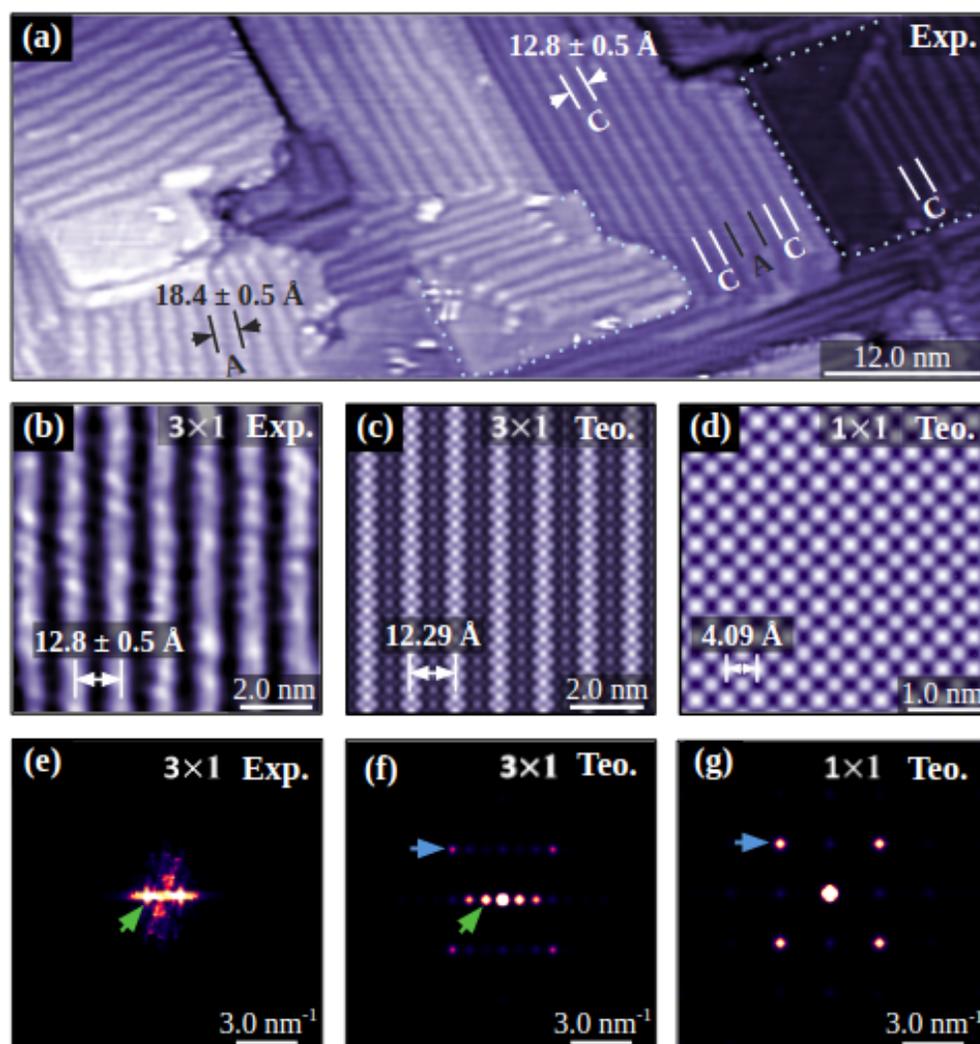
con escasez de Fe en la primera capa. Ninguna reconstrucción 2×1 fue estable. Nótese que las reconstrucciones de A con Fe adsorbido son las menos estables, así como que las reconstrucciones de B con Fe adsorbido son menos estables que B. En general, las estructuras aumentan su estabilidad a medida que aumentan su contenido de Ga. Por lo tanto, es de esperarse que las capas de Ga se puedan diseñar en este sistema. Resultados similares que reportan capas de Ga estables han aparecido recientemente en la literatura [95].

En la **Figura 4.4b** se muestra el efecto de la deformación máxima inducida debido al sustrato. En términos generales, en un procedimiento de crecimiento experimental, la película experimenta un alargamiento o contracción de su parámetro de red para que coincida con el impuesto por el sustrato. Aquí se simuló la deformación máxima inducida por el sustrato MnN en el  $\text{DO}_3\text{-Fe}_3\text{Ga}$  y se analizó cómo afectó esto la estabilidad de los modelos favorecidos. El desajuste de la red entre el MnN y  $\text{DO}_3\text{-Fe}_3\text{Ga}$  es del 2.94%, lo suficientemente pequeño como para asegurar el crecimiento epitaxial con la mínima cantidad de defectos en la interfaz. El análisis de la interfaz teniendo en cuenta los efectos de superficie es una cuestión de estudio completo y está más allá del alcance de este trabajo. La deformación inducida reduce el límite de crecimiento impuesto por la entalpía de formación, de 0.188 a 0.156 *eV/unidad de  $\text{Fe}_3\text{Ga}$*  cuando está por debajo del valor de 0.0294 de deformación. Los modelos estables también se optimizaron completamente con el nuevo parámetro de red.

En estas condiciones, la superficie terminada con FeGa 1×1 experimenta una disminución en la estabilidad, siendo posible sólo para condiciones de Fe muy ricas. Por otro lado, la reconstrucción 3×1 B.Ga.s<sub>3</sub> gana estabilidad y es favorecida para prácticamente todas las condiciones de crecimiento. Estos resultados indican que los átomos de Ga adicionales en la superficie 3×1 ayudan a estabilizar la reconstrucción bajo tal deformación y pueden ser la razón por la cual la superficie

limpia de FeGa solo aparece como pequeños parches en todas las imágenes STM.

Se obtuvieron imágenes de TH-STM de estas dos configuraciones más estables en el espacio real y recíproco y se compararon con imágenes STM experimentales (**Figura 4.5**).



**Figura 4.5.** Imágenes STM experimentales (a,b) y teóricas (c,d) de la superficie  $\text{DO}_3\text{-Fe}_3\text{Ga}$ . Las filas cortas y anchas están indicadas con una C blanca y una A gris, respectivamente. (b) es un acercamiento a las filas cortas. (c) y (d) son imágenes TH-STM de las reconstrucciones  $\text{B.Ga.s}_3$  y B, respectivamente. (e), (f) y (g) son las FFT de (b), (c) y (d), respectivamente. Las imágenes experimentales y las FFT fueron proporcionadas por el Dr. Perry Corbett de *Ohio State University*.

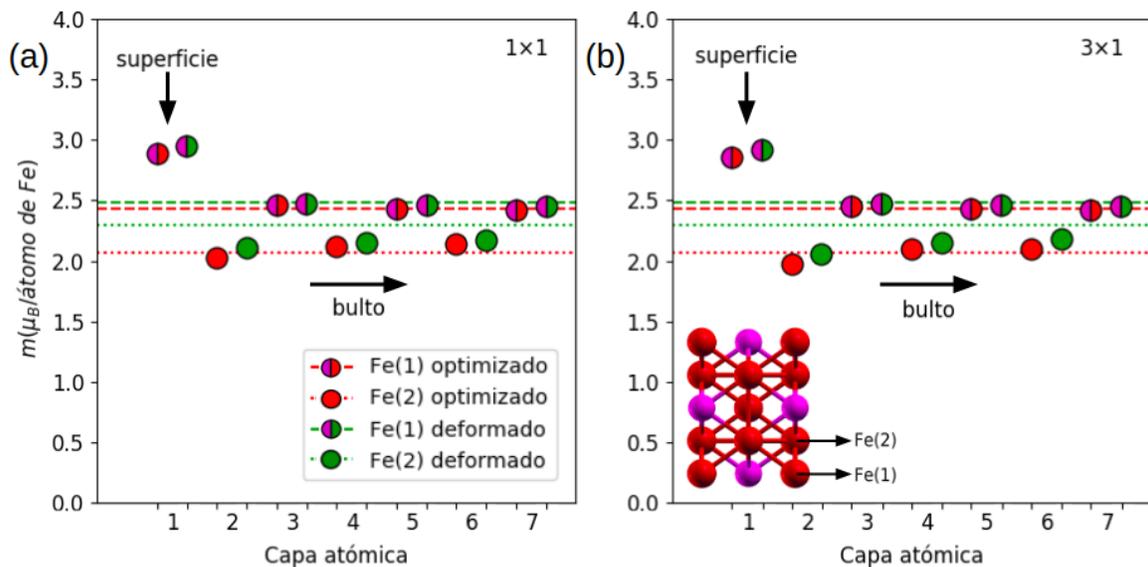
Al analizar las imágenes experimentales proporcionadas por el Dr. Corbett se encuentra que existe una separación de  $\sim 12.8$  Å en las filas cortas y  $\sim 18.4$  Å en las filas anchas (etiquetadas con una C blanca y A gris en la **Figura 4.5(a)**, respectivamente). En la **Figura 4.5(b)** se muestra un acercamiento a una región de filas cortas. La imagen TH-STM obtenida de la reconstrucción B.Ga.s<sub>3</sub> mostrada en la **Figura 4.5(c)** es casi idéntica en apariencia a la imagen experimental. En esta imagen la distancia calculada de fila a fila es de  $\sim 12.3$  Å, pero induciendo una deformación del 0.0294 (por el MnN), dicha distancia mide aproximadamente  $\sim 12.7$  Å, lo cual está en excelente acuerdo con el experimento.

Las transformadas rápidas de Fourier (FFT) de las imágenes STM experimentales y teóricas se muestran en las **Figuras 4.5(e-g)**. En estas aparece una densa línea de puntos k que corresponden a la estructura de fila 3×1, como lo indican las flechas verdes en las **Figuras 4.5(e) y 4.5(f)**. La FFT de la imagen 3×1 TH-STM tiene una menor densidad de puntos k, así como una matriz cuadrada tenue (ver flecha azul) correspondiente a la estructura de la superficie subyacente de FeGa. La FFT de la imagen STM experimental carece de dichos puntos k adicionales. Esto es de esperarse, ya que no se tiene resolución atómica en la imagen experimental. La FFT de la superficie de FeGa idealmente terminada 1×1 muestra una matriz cuadrada de 4 puntos k indicados por la flecha azul en la **Figura 4.5(g)**. En general, se logra un buen acuerdo entre las imágenes experimentales STM y TH-STM que confirma que la estructura de fila 3×1 es una superficie terminada en FeGa sustituida con Ga (reconstrucción B.Ga.s<sub>3</sub>).

Finalmente, se necesita más trabajo experimental y teórico para encontrar los detalles de la estructura de filas A (la estructura 4.5×1 mencionada en el **Anexo 3**). Podría tratarse de una sustitución de Ga, dado que hay una tendencia en las EFS y que las filas anchas pueden coexistir dentro de las filas cortas como se ve en la **Figura 4.5(a)** marcada por C A C. También hay regiones no resueltas indicadas en los bordes de color azul claro punteado, donde la estructura 3×1 no sustituye completamente la terminación en Ga. Esto podría tratarse de la

superficie de FeGa terminada ideal, aunque por el momento no se cuenta con la resolución para resolver esto. Se debe trabajar más para aumentar la resolución de las estructuras de filas y las regiones no resueltas para precisar detalles adicionales que no se pueden lograr a partir de este análisis. Por lo anterior expuesto y debido a su alto costo computacional, los cálculos de la estructura  $4.5 \times 1$  están más allá del alcance de esta tesis.

Finalmente, el análisis de los momentos magnéticos demostró que las superficies de  $\text{Fe}_3\text{Ga}(001)$  presentan un comportamiento ferromagnético con la mayor contribución viniendo de los átomos de Fe. Los átomos de Ga tienen una contribución pequeña que va en la dirección opuesta. La **Figura 4.6** muestra el análisis de los momentos magnéticos en las capas atómicas de las reconstrucciones desde la capa superficial hasta el bulto para los parámetros de red optimizados y deformados por el MnN. Los valores de los momentos magnéticos de los átomos de Fe(1) y Fe(2) obtenidos de los cálculos en el bulto se incluyen para comparar (líneas horizontales rayada y punteada, respectivamente).



**Figura 4.6.** Análisis por capa de los momentos magnéticos de las superficies más estables con los parámetros optimizados y deformados por el MnN (2.94%) en las reconstrucciones (a)  $1 \times 1$  y (b)  $3 \times 1$ . Las líneas rayadas y punteadas horizontales muestran los valores de los momentos magnéticos obtenidos en la sección 4.1 de Fe(1) y Fe(2), respectivamente.

La **Figura 4.6(a)** muestra que la reconstrucción  $1\times 1$  experimenta un incremento en el momento magnético de los átomos de Fe(1) superficiales debido a la formación de la superficie. Esto se da debido a la ausencia de algunos de los átomos vecinos en la superficie y la subsecuente relajación. Los momentos magnéticos de los átomos de Fe(1) pasan de 2.43 (como en el bulto) a  $\sim 2.89 \mu_B/\text{átomo de Fe}$ . Los átomos de Fe(2) en la capa inmediata experimentan un efecto de superficie de manera similar, pero reducen sus momentos magnéticos de 2.07 (como en el bulto) a  $\sim 2.03 \mu_B/\text{átomo de Fe}$ . Este fenómeno de superficie afecta a las monocapas que están más cercanas a la superficie, pero se vuelve despreciable después de la segunda capa. En todos los casos, los átomos de Fe(1) tienen un momento magnético de mayor magnitud que los átomos de Fe(2) y se ven menos afectados por el efecto superficial. Estos resultados son de esperarse, puesto que los átomos de Fe contribuyen en mayor medida al magnetismo de la estructura. Asimismo, concuerdan con el análisis magnetostrictivo realizado en el bulto al final de la sección 4.1 de la presente tesis. Mientras más lejos estén las capas de la superficie, más se comportarán como la estructura en bulto. La superficie deformada muestra prácticamente el mismo comportamiento que la optimizada, pero con un incremento en los momentos magnéticos de todos los átomos correspondientes a la magnetostricción presente en las aleaciones de Fe-Ga. Los momentos magnéticos aumentan en  $\sim 0.02$  y  $\sim 0.04 \mu_B/\text{átomo}$  en las capas de Fe(1) y Fe(2) de la estructura en bulto, respectivamente.

En la **Figura 4.6(b)** se muestra el comportamiento de los momentos magnéticos de los átomos de Fe en la reconstrucción  $3\times 1$  (B.Ga.s<sub>3</sub>). Aquí hay tres efectos presentes que afectan el comportamiento magnético de la capa 1: los efectos de superficie y magnetostricción previamente mencionados y la sustitución de Fe por Ga. Cabe recalcar que esta última es la razón por la cual esta estructura es la más estable, como ya se determinó en esta sección. Curiosamente, el átomo de Ga en la posición s<sub>3</sub> tiene un momento magnético con una magnitud menor ( $-0.09 \mu_B$ ) que los otros átomos de Ga en la capa superficial

( $-0.23 \mu_B$ ). Esta diferencia en el valor de los momentos magnéticos se debe probablemente a la hibridización entre el Fe y el Ga con los átomos de Fe vecinos y a la interacción con el átomo de Ga presente en la primera capa, el cual muestra un incremento en la magnitud de su momento magnético ( $-0.28 \mu_B$ ). Nótese que los átomos de Fe(2) en la capa superficial de la estructura deformada tienen un momento magnético más grande que la estructura optimizada debido a la magnetostricción presente en la estructura. El fenómeno de superficie tiene un efecto muy parecido al de la reconstrucción  $1 \times 1$  en el resto de las capas y se desvanece a partir de la tercera, donde los momentos magnéticos se parecen a los del bulto. La magnetostricción de la estructura se aprecia más cuando se aparta de la superficie y se acerca al bulto. En la reconstrucción  $3 \times 1$  los momentos magnéticos aumentan en  $\sim 0.04$  y  $\sim 0.08 \mu_B/\text{átomo de Fe}$  en los átomos de Fe(1) y Fe(2) de la estructura en bulto, respectivamente. Finalmente, se muestra que los momentos magnéticos de las capas de Fe(2) del bulto con parámetro de red deformado tienen una diferencia de  $\sim 0.1 \mu_B$  con los valores calculados en la sección 4.1. Sin embargo, este valor es igual a una diferencia de  $\sim 3.44\%$  entre sus valores, que no es lo suficientemente grande para ser tomada en consideración

# Capítulo 5. Conclusiones

---

## 5.1. Conclusiones generales

En esta tesis se presentaron cálculos de primeros principios junto con mediciones experimentales de STM para estudiar las superficies de  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  (001). Se encontró que los parámetros estructurales calculados y el orden magnético de las aleaciones de  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  estaban en excelente concordancia con la literatura. Los cálculos de DOS mostraron un comportamiento ferromagnético metálico y los cálculos de DOS proyectados mostraron que la contribución más importante cercana al nivel de Fermi proviene de los orbitales Fe-d. El comportamiento magnetostrictivo de la fase  $\text{DO}_3$  en bulto se estudió al expandir la celda unitaria isotrópica y anisotrópicamente (en el plano) y se asoció con una hibridación entre el Fe-Ga en las capas de Fe. Una superficie  $1\times 1$  terminada con FeGa y una reconstrucción  $3\times 1$  en forma de fila –una superficie terminada en FeGa con una Fe de la primera capa intercambiado por Ga cada tres celdas unitarias– son las estructuras termodinámicamente estables. Las imágenes STM teóricas y experimentales se compararon y se encontró una gran concordancia, que muestra una distancia entre los dominios en forma de banda de  $\sim 12.7$  Å. Cuando se induce una deformación en las superficies estables, la reconstrucción  $3\times 1$  se convierte en la única preferida, lo que demuestra que los átomos de Ga adicionales ayudan a estabilizar los patrones de dominio en forma de banda. Finalmente, el análisis de los momentos magnéticos en las reconstrucciones mostró un efecto de superficie en las capas que afecta el momento magnético de las capas superficiales junto con la magnetostricción de la estructura.

## 5.2. Trabajo a futuro

Se ha preparado un artículo con los mismos resultados de esta tesis que con un poco de suerte incentivará a la investigación futura de este tema a

quien lo lea. Es necesario un estudio teórico más detallado sobre las interfases de las películas de  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  con los sustratos mencionados, tomando en cuenta fenómenos como la anisotropía de intercambio dada entre las capas de  $\text{MnN}$  y  $\text{Mn}_3\text{N}_2$  con  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  propuestas, ya que está claro que estas juegan un papel importante en la formación de las estructuras observadas (posiblemente más que la magnetostricción del  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ ). Finalmente, se requiere más investigación experimental y teórica para explicar la estructura de filas anchas y las regiones no resueltas mostradas en la **Figura 4.5(a)**.

# Literatura citada

---

- [1] W. Gorzkowski, H. Lachowicz and H. Szymczak, Proceedings of the 3rd International Conference on Physics of Magnetic Materials. Singapore: World Scientific, 1987.
- [2] J. Schuster, "Magnetism", The Cambridge Descartes Lexicon, pp. 466-466.
- [3] D. Jiles, Magnetism and magnetic materials. London: Chapman & Hall, 1991, p. 247.
- [4] J. Coey, Magnetism and magnetic materials. Cambridge: Cambridge University Press, 2010, pp. 542-565.
- [5] J. Joule, "XVII. On the effects of magnetism upon the dimensions of iron and steel bars", The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 30, no. 199, pp. 76-87, 1847.
- [6] A. Clark, H. Savage and M. Spano, "Effect of stress on the magnetostriction and magnetization of single crystal Tb<sub>27</sub>Dy<sub>73</sub>Fe<sub>2</sub>", IEEE Transactions on Magnetics, vol. 20, no. 5, pp. 1443-1445, 1984.
- [7] A. Clark, J. Cullen, O. McMasters and E. Callen, "Rhombohedral distortion in highly magnetostrictive Laves phase compounds", AIP Conference Proceedings, 1976.
- [8] A. Clark, "Chapter 7 Magnetostrictive rare earth-Fe<sub>2</sub> compounds", Handbook of Ferromagnetic Materials, vol. 1, p. 531, 1980.
- [9] J. Park, S. Na, G. Raghunath and A. Flatau, "Stress-anneal-induced magnetic anisotropy in highly textured Fe-Ga and Fe-Al magnetostrictive strips for bending-mode vibrational energy harvesters", AIP Advances, vol. 6, no. 5, p. 056221, 2016.
- [10] C. J. Quinn, "The fabrication and analysis of the magnetic and crystallographic properties of Fe-rich (Fe x Ga 1-x) Galfenol alloys", Ph.D. thesis, Abbrev. Dept., University of Salford, 2012. Consultado el: 04/23/2020. [En línea]. Disponible en: <http://usir.salford.ac.uk/id/eprint/28420/>
- [11] O. Goldbeck, IRON-Binary Phase Diagrams. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982, pp. 38-42.
- [12] R. Wu, "Origin of large magnetostriction in FeGa alloys", Journal of Applied Physics, vol. 91, no. 10, p. 7358, 2002.

- [13] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*, 9th ed. New York: Wiley-Blackwell, 2013, pp. 12-13.
- [14] B. Pereles, A. DeRouin and K. Ghee Ong, "A Wireless, Passive Magnetoelastic Force–Mapping System for Biomedical Applications", *Journal of Biomechanical Engineering*, vol. 136, no. 1, 2013.
- [15] E. Tan, B. Pereles and K. Ong, "A Wireless Embedded Sensor Based on Magnetic Higher Order Harmonic Fields: Application to Liquid Pressure Monitoring", *IEEE Sensors Journal*, vol. 10, no. 6, pp. 1085-1090, 2010.
- [16] D. Kouzoudis and C. Grimes, "The frequency response of magnetoelastic sensors to stress and atmospheric pressure", *Smart Materials and Structures*, vol. 9, no. 6, pp. 885-889, 2000.
- [17] N. Oess, B. Weisse and B. Nelson, "Magnetoelastic Strain Sensor for Optimized Assessment of Bone Fracture Fixation", *IEEE Sensors Journal*, vol. 9, no. 8, pp. 961-968, 2009.
- [18] B. Pereles, A. DeRouin and K. Ghee Ong, "A Wireless, Passive Magnetoelastic Force–Mapping System for Biomedical Applications", *Journal of Biomechanical Engineering*, vol. 136, no. 1, 2013.
- [19] Y. Tan, J. Hu, L. Ren, J. Zhu, J. Yang and D. Liu, "A Passive and Wireless Sensor for Bone Plate Strain Monitoring", *Sensors*, vol. 17, no. 11, p. 2635, 2017.
- [20] K. Yu, L. Ren, Y. Tan and J. Wang, "Wireless Magnetoelasticity-Based Sensor for Monitoring the Degradation Behavior of Polylactic Acid Artificial Bone In Vitro", *Applied Sciences*, vol. 9, no. 4, p. 739, 2019.
- [21] L. Ren, K. Yu and Y. Tan, "Monitoring and Assessing the Degradation Rate of Magnesium-Based Artificial Bone In Vitro Using a Wireless Magnetoelastic Sensor", *Sensors*, vol. 18, no. 9, p. 3066, 2018.
- [22] A. DeRouin, N. Pacella, C. Zhao, K. An and K. Ong, "A Wireless Sensor for Real-Time Monitoring of Tensile Force on Sutured Wound Sites", *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. 63, no. 8, pp. 1665-1671, 2016.
- [23] Q. Cai, A. Cammers-Goodwin and C. Grimes, "A wireless, remote query magnetoelastic CO<sub>2</sub> sensor", *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 2, no. 6, pp. 556-560, 2000.
- [24] Q. Cai, M. Jain and C. Grimes, "A wireless, remote query ammonia sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 77, no. 3, pp. 614-619, 2001.
- [25] K. Ong et al., "Magnetism-Based Remote Query Glucose Sensors", *Sensors*, vol. 1, no. 5, pp. 138-147, 2001.

- [26] C. Ruan et al., "A Magnetoelastic Ricin Immunosensor", *Sensor Letters*, vol. 2, no. 2, pp. 138-144, 2004.
- [27] C. Ruan, K. Zeng, O. Varghese and C. Grimes, "A magnetoelastic bioaffinity-based sensor for avidin", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 19, no. 12, pp. 1695-1701, 2004.
- [28] C. Ruan, K. Zeng, O. Varghese and C. Grimes, "A staphylococcal enterotoxin B magnetoelastic immunosensor", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 20, no. 3, pp. 585-591, 2004.
- [29] D. Davino, C. Natale, S. Pirozzi and C. Visone, "Phenomenological dynamic model of a magnetostrictive actuator", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 343, no. 1-4, pp. 112-116, 2004.
- [30] C. Hong, "Application of a magnetostrictive actuator", *Materials & Design*, vol. 46, pp. 617-621, 2013.
- [31] S. Karunanidhi and M. Singaperumal, "Design, analysis and simulation of magnetostrictive actuator and its application to high dynamic servo valve", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 157, no. 2, pp. 185-197, 2010.
- [32] L. Emory, "Magnetostrictive vibrator", US2249835A, 1958.
- [33] P. Washington, "Magnetostrictive vibrator", US1882397A, 1949.
- [34] T. Ueno, E. Summers, M. Wun-Fogle and T. Higuchi, "Micro-magnetostrictive vibrator using iron-gallium alloy", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 148, no. 1, pp. 280-284, 2008.
- [35] L. Balamuth, "Magnetostrictive vibrator for high frequency machining of hard materials", US3471724A, 1969.
- [36] S. Moon, C. Lim, B. Kim and Y. Park, "Structural vibration control using linear magnetostrictive actuators", *Journal of Sound and Vibration*, vol. 302, no. 4-5, pp. 875-891, 2007.
- [37] F. Braghin, S. Cinquemani and F. Resta, "A model of magnetostrictive actuators for active vibration control", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 165, no. 2, pp. 342-350, 2011.
- [38] F. Abbot, "Magnetostrictive vibration motor", US3470402A, 1969.
- [39] F. Claeysen, N. Lhermet, R. Le Letty and P. Bouchilloux, "Actuators, transducers and motors based on giant magnetostrictive materials", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 258, no. 1-2, pp. 61-73, 1997.

- [40] E. Summers, T. Lograsso, J. Snodgrass and J. Slaughter, "Magnetic and mechanical properties of polycrystalline Galfenol", *Smart Structures and Materials 2004: Active Materials: Behavior and Mechanics*, vol. 5387, 2004.
- [41] G. Petculescu, K. Hathaway, T. Lograsso, M. Wun-Fogle and A. Clark, "Magnetic field dependence of galfenol elastic properties", *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, 2005.
- [42] E. Summers, T. Lograsso and M. Wun-Fogle, "Magnetostriction of binary and ternary Fe–Ga alloys", *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 23, pp. 9582-9594, 2007.
- [43] A. Clark, M. Wun-Fogle, J. Restorff and T. Lograsso, "Magnetostrictive Properties of Galfenol Alloys Under Compressive Stress", *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 43, no. 5, pp. 881-886, 2002.
- [44] A. Mandru et al., "Magnetostrictive iron gallium thin films grown onto antiferromagnetic manganese nitride: Structure and magnetism", *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 14, 2016.
- [45] J. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010, pp. 63-73.
- [46] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*, 9th ed. New York: Wiley-Blackwell, 2013, pp. 807-808.
- [47] J. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010, pp. 24-25.
- [48] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*, 9th ed. New York: Wiley-Blackwell, 2013, pp. 804-806.
- [49] S. Chikazumi and C. Graham, *Physics of ferromagnetism*. Oxford: Oxford University Press, 2009, pp. 107.
- [50] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*, 9th ed. New York: Wiley-Blackwell, 2013, pp. 809.
- [51] J. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010, pp. 107.
- [52] S. Chikazumi and C. Graham, *Physics of ferromagnetism*. Oxford: Oxford University Press, 2009, pp. 110.
- [53] D. Jiles, *Magnetism and magnetic materials*. London: Chapman & Hall, 1991, p. 182.

- [54] S. Chikazumi and C. Graham, Physics of ferromagnetism. Oxford: Oxford University Press, 2009, pp. 118.
- [55] D. Jiles, Magnetism and magnetic materials. London: Chapman & Hall, 1991, p. 194-195.
- [56] W. Callister and D. Rethwisch, Materials Science and Engineering, 9th ed. New York: Wiley-Blackwell, 2013, pp. 815.
- [57] G. Yu, "Magnetostriction", Engineering LibreTexts, 2020. [En línea]. Disponible en:  
[https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials\\_Science/Supplemental\\_Modules\\_\(Materials\\_Science\)/Magnetic\\_Properties/Magnetostriction](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Magnetic_Properties/Magnetostriction). [Consultado el: 23- Abr- 2020].
- [58] W. Callister and D. Rethwisch, Materials Science and Engineering, 9th ed. New York: Wiley-Blackwell, 2013, pp. 816.
- [59] W. Callister and D. Rethwisch, Materials Science and Engineering, 9th ed. New York: Wiley-Blackwell, 2013, pp. 819.
- [60] S. Chikazumi and C. Graham, Physics of ferromagnetism. Oxford: Oxford University Press, 2009, pp. 247.
- [61] F. Macià and M. Foester, "Magneto-Elastic Effects", Journal of Physics: Condensed Matter, 2020. [En línea]. Disponible en:  
<https://iopscience.iop.org/journal/0953-8984/page/magnetoelastics>. [Consultado el: 30- Mayo- 2020].
- [62] R. James and M. Wuttig, "Magnetostriction of martensite", Philosophical Magazine A, vol. 77, no. 5, pp. 1273-1299, 1998.
- [63] F. Bechstedt, Principles of surface physics. Berlin: Springer, 2003, pp. 1-2.
- [64] F. Bechstedt, Principles of surface physics. Berlin: Springer, 2003, pp. 16-20.
- [65] F. Bechstedt, Principles of surface physics. Berlin: Springer, 2003, pp. 133.
- [66] F. Bechstedt, Principles of surface physics. Berlin: Springer, 2003, pp. 20-24.
- [67] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", Physical Review, vol. 136, no. 3, pp. B864-B871, 1964.
- [68] W. Kohn and L. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Physical Review, vol. 140, no. 4, pp. A1133-A1138, 1965.
- [69] W. Koch and M. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd ed. WILEY-VCH, pp. 1-6.

- [70] A. J. Williamson, "Quantum Monte Carlo Calculations of Electronic Excitations", Ph.D. thesis, Robinson College, University of Cambridge, 1996. Consultado el: 04/23/2020. [En línea]. Disponible en: <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~ajw29/thesis/thesis.html>
- [71] W. Koch and M. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd ed. WILEY-VCH, pp. 6-14.
- [72] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1351/goldbook>. [Consultado el: 23- Abr- 2020]
- [73] K. Capelle, "A bird's eye view of Density-Functional Theory", Brazillian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, pp. 1318-1343, 2006.
- [74] C. Rindt and S. Gaastra-Nedea, "Modeling thermochemical reactions in thermal energy storage systems", Advances in Thermal Energy Storage Systems, pp. 375-415, 2015.
- [75] W. Koch and M. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd ed. WILEY-VCH, pp. 29-31.
- [76] T. Kato, "On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics", Communications on Pure and Applied Mathematics, vol. 10, no. 2, pp. 151-177, 1957.
- [77] N. March, "Spatially dependent generalization of Kato's theorem for atomic closed shells in a bare Coulomb field", Physical Review A, vol. 33, no. 1, pp. 88-89, 1986.
- [78] W. Koch and M. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd ed. WILEY-VCH, pp. 41-43.
- [79] P. D. Haynes, "Linear-scaling methods in ab initio quantum-mechanical calculations", Ph.D. thesis, Robinson College, University of Cambridge, 1998. Consultado el: 04/23/2020. [En línea]. Disponible en: <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~pdh1001/thesis/thesis.html>
- [80] P. Marcus and V. Moruzzi, "Stoner model of ferromagnetism and total-energy band theory", Physical Review B, vol. 38, no. 10, pp. 6949-6953, 1988.
- [81] P. Giannozzi et al., "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 21, no. 39, 2009.
- [82] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Physical Review Letters, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, 1996.

- [83] A. Rappe, K. Rabe, E. Kaxiras and J. Joannopoulos, "Optimized pseudopotentials", *Physical Review B*, vol. 41, no. 2, pp. 1227-1230, 1990.
- [84] H. Monkhorst and J. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", *Physical Review B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188-5192, 1976.
- [85] M. Methfessel and A. Paxton, "High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals", *Physical Review B*, vol. 40, no. 6, pp. 3616-3621, 1989.
- [86] P. Blöchl, O. Jepsen and O. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations", *Physical Review B*, vol. 49, no. 23, pp. 16223-16233, 1994.
- [87] G. Qian, R. M. Martin, and D. J. Chadi, "First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized GaAs(100) surfaces", *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 11, pp. 7649, 1988.
- [88] A. Mandru, J. Pak, A. Smith, J. Guerrero-Sanchez and N. Takeuchi, "Interface formation for a ferromagnetic/antiferromagnetic bilayer system studied by scanning tunneling microscopy and first-principles theory", *Physical Review B*, vol. 91, no. 9, 2015.
- [89] J. Tersoff and D. Hamann, "Theory of the scanning tunneling microscope", *Physical Review B*, vol. 31, no. 2, pp. 805-813, 1985.
- [90] I. Golovin, V. Palacheva, A. Bazlov, J. Cifre and J. Pons, "Structure and anelasticity of Fe<sub>3</sub>Ga and Fe<sub>3</sub>(Ga,Al) type alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 644, pp. 959-967, 2015.
- [91] D. Leadly, "MBE - Molecular Beam Epitaxy", 2009. [En línea]. Disponible en: <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/growth/pvd/>. [Consultado el: 15- Mayo- 2020].
- [92] K. Persson, "Materials Data on GaFe<sub>3</sub> (SG:225) by Materials Project", 2014. [En línea]. Disponible en: <https://materialsproject.org/materials/mp-672661/> [Consultado el: 15- Mayo- 2020].
- [93] J. E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig, and C. Wolverton, "Materials Data on GaFe<sub>3</sub> (ID=18835) by OQMD", 2013. [En línea]. Disponible en: <http://oqmd.org/materials/entry/18835> [Consultado el: 15- Mayo- 2020].
- [94] Y. Zhang and R. Wu, "Mechanism of Large Magnetostriction of Galfenol", *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 47, no. 10, pp. 4044-4049, 2011.
- [95] M. Moreno-Armenta, J. Corbett, R. Ponce-Perez and J. Guerrero-Sanchez, "A DFT study on the austenitic Ni<sub>2</sub>MnGa (001) surfaces", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 836, p. 155447, 2020.

# Anexos

---

## Anexo 1. Formalismo de la Energía de Formación de Superficie

La comparación de las energías entre dos reconstrucciones distintas prueba ser fútil debido a que en rara ocasión estas tendrán la misma estequiometría. Las energías totales de estos sistemas no son comparables, por lo que su estabilidad debe evaluarse mediante el uso de termodinámica de primeros principios. En esta situación resulta útil hacer uso del presente formalismo para poder comparar las reconstrucciones, que fue adaptado a partir de un artículo donde se emplea [83,84]. Para aplicar este formalismo debemos considerar el equilibrio térmico entre el vacío (reservorio), la superficie y el volumen. Por lo tanto, cualquier cambio en la energía está dado debido a la adición o eliminación de átomos se registra por sus potenciales químicos correspondientes. Para las fases condensadas, los potenciales químicos se definen como la energía total por átomo de su estructura aparente más estable, la que existe en la naturaleza [87]. Lo anterior se puede expresar en forma matemática como:

$$E_b = 2A\sigma + n_{Fe}\mu_{Fe} + n_{Ga}\mu_{Ga} \quad (\text{A.1})$$

donde  $E_b$  es la energía de un bloque de átomos,  $A$  es el área transversal del bloque,  $\sigma$  es la Energía de Formación de Superficie (EFS),  $n$  es el número de átomos y  $\mu$  es el potencial químico. Los subíndices indican que los parámetros se definen con respecto a los átomos de Fe y Ga, respectivamente. Si se despeja la EFS de la ecuación anterior se obtiene:

$$\sigma = \frac{1}{2A} (E_b - n_{Fe}\mu_{Fe} - n_{Ga}\mu_{Ga}) \quad (\text{A.2})$$

Tomando en cuenta que los átomos de Fe y Ga vienen de una reserva infinita de estructuras en bulto, se toman las entalpías de formación del bulto de

$\text{Fe}_3\text{Ga}$  en fase  $\text{DO}_3$  ( $\mu_{bk}$ ) y de la reconstrucción superficial ( $H_f$ ), definidas como sigue:

$$\Delta H_f = 3\mu_{Fe}^{bk} + \mu_{Ga}^{bk} - \mu_{bk} \quad (\text{A.5})$$

$$\mu_{bk} = 3\mu_{Fe} + \mu_{Ga} \quad (\text{A.4})$$

Cabe destacar que se definió a  $\Delta H_f$  con un signo opuesto a su definición estandarizada de (productos) – (reactivos). De este modo,  $\Delta H_f$  toma un valor positivo cuando el producto (el bulto de  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ ) es más estable y uno negativo cuando los reactivos (los bultos de Fe y Ga) lo son. Asimismo,  $\mu_{Fe}^{bk}$  y  $\mu_{Ga}^{bk}$  se calcularon de la misma manera que  $\mu_{bk}$  en la sección 3.2.1, obteniendo valores de  $-3\,460.54\text{ eV/ unidad de Fe}$  y  $-2\,350.72\text{ eV/ unidad de Ga}$ , respectivamente. Se define el parámetro  $\Delta\mu$  como sigue:

$$\Delta\mu = 3\mu_{Fe} - \mu_{Ga} \quad (\text{A.5})$$

Al resolver el sistema de ecuaciones generado por (A.4) y (A.5) se encuentra que:

$$\mu_{Fe} = \frac{1}{6} (\mu_{bk} + \Delta\mu) \quad (\text{A.6})$$

$$\mu_{Ga} = \frac{1}{2} (\mu_{bk} - \Delta\mu) \quad (\text{A.7})$$

Sustituyendo (A.6) y (A.7) en (A.2) y reagrupando términos se obtiene:

$$\sigma = \frac{1}{2A} \left[ E_b - \mu_{bk} \left( \frac{1}{6}n_{Fe} + \frac{1}{2}n_{Ga} \right) - \Delta\mu \left( \frac{1}{6}n_{Fe} - \frac{1}{2}n_{Ga} \right) \right] \quad (\text{A.8})$$

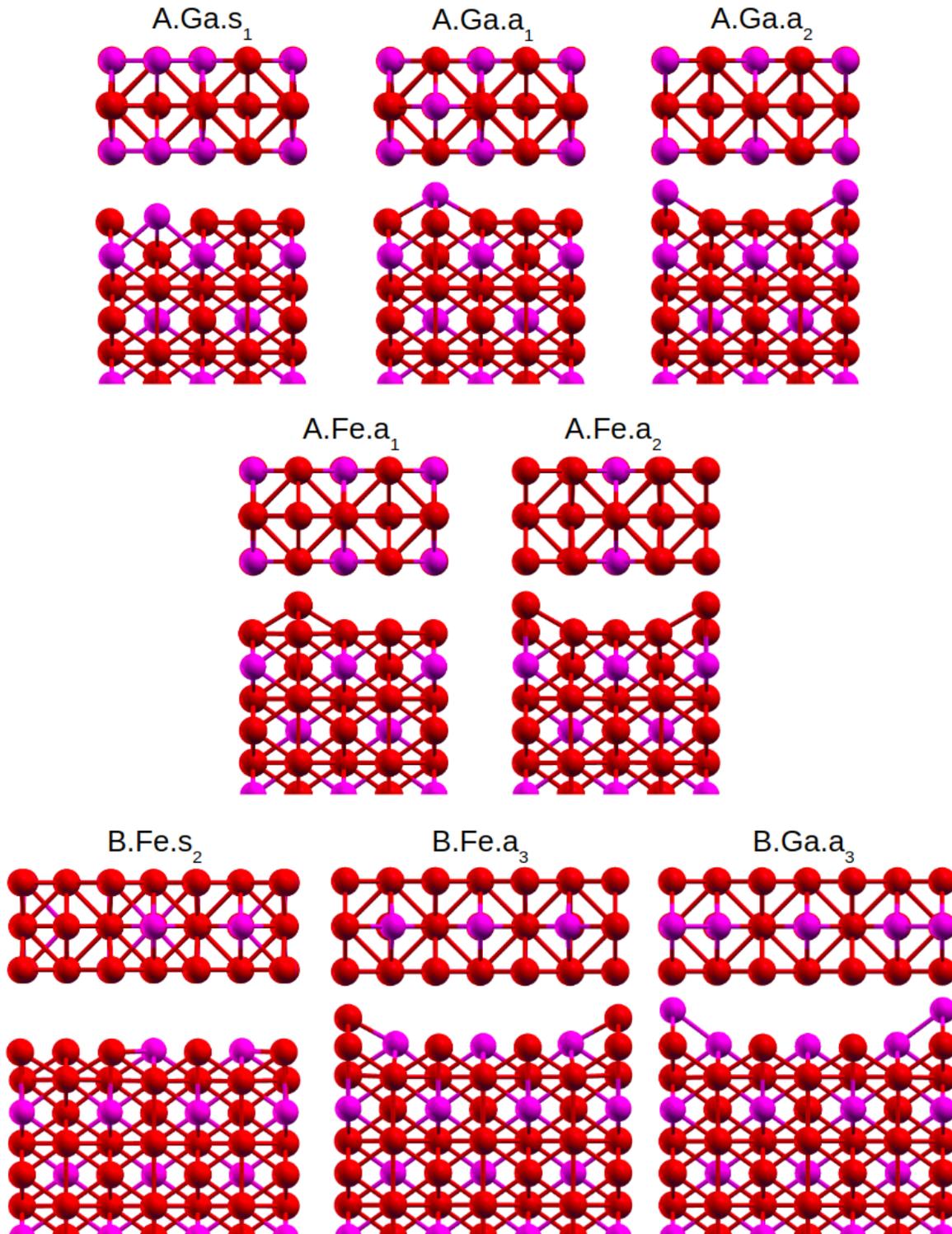
Todos los valores en (A.8) son conocidos excepto  $\Delta\mu$ , cuyo dominio se define con la siguiente expresión:

$$- \Delta H_f \leq \Delta\mu \leq \Delta H_f \quad (\text{A.9})$$

Cuando  $\Delta\mu$  toma los valores de  $-H_f$  y  $H_f$  se encuentra en condiciones ricas en Ga y Fe, respectivamente. Esto va de acuerdo a la ecuación (A.5).

Cuando el potencial químico del Ga domina,  $\Delta\mu$  adquiere un signo negativo (el mismo que  $-H_f$ ) y cuando el potencial químico del Fe domina,  $\Delta\mu$  adquiere un signo positivo (el mismo que  $H_f$ ). Finalmente, se grafica la SFE definida en la ecuación (A.8) de acuerdo al dominio presentado en la ecuación (A.9) para cada reconstrucción propuesta y se obtiene la **Figura 4.4**.

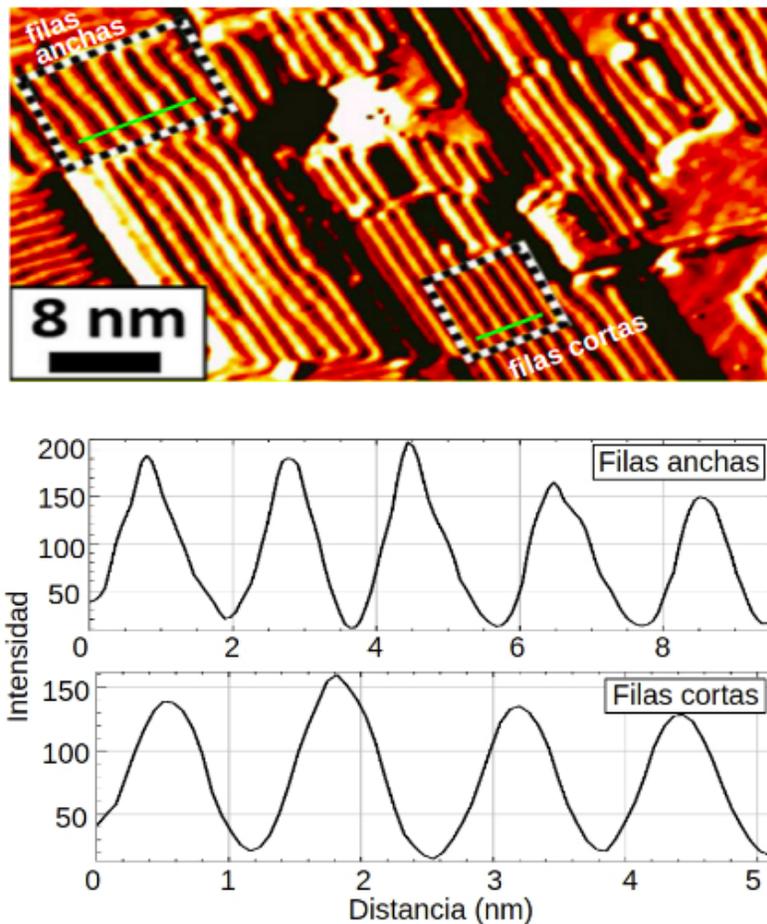
## Anexo 2. Superficies tratadas



**Figura A.1.** Vistas superior y frontal de las reconstrucciones propuestas que no resultaron estables. Se sigue la misma nomenclatura estipulada en la sección 3.2.2.

### Anexo 3. Análisis geométrico de la imagen experimental de STM

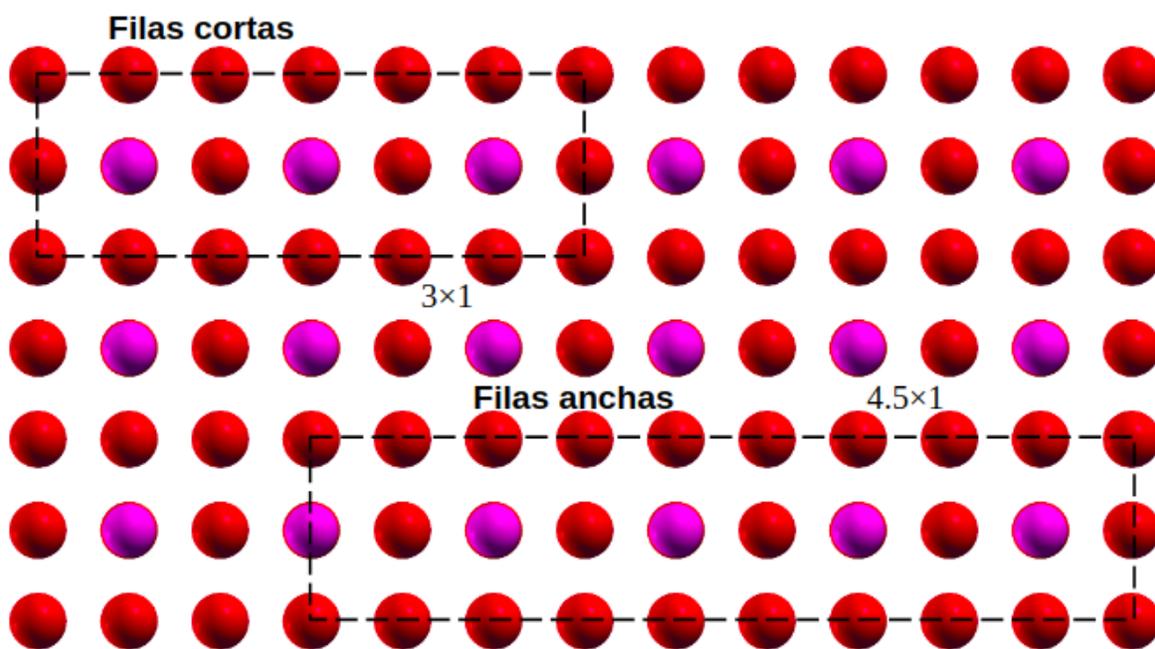
El análisis se basa en la imagen STM experimental mostrada en la **Figura A.2**. Se ven dos reconstrucciones de fila distintas. Se tienen esencialmente 2 posibles capas sobre las que se podría reconstruir (Fe y FeGa), con 2 escalas de longitud posibles (direcciones [100] o [110]), con 2 reconstrucciones de filas diferentes (anchas y cortas) con 2 posibles especies químicas (Fe y Ga). Este número de posibilidades se puede reducir bastante fijándose en las escalas de longitud del problema. Para esto se utilizó Fiji ImageJ y se obtuvo un análisis como se muestra en la figura a continuación:



**Figura A.2.** (Arriba) Topografía STM de FeGa depositado en MnN. Imagen adaptada de [44]. (Abajo) Gráfico de intensidad de color vs distancia a lo largo de las líneas verdes en las regiones de “filas cortas” y “filas anchas”.

La distancia promedio entre valle-valle y cresta-cresta en las filas anchas  $d_a$  y cortas  $d_c$  es de  $18.6 \pm 0.7$  y  $12.8 \pm 0.7$  Å, respectivamente. Los parámetros de red de la fase  $\text{DO}_3$  cumplen con  $a' = b' = 4.096$  Å. Al aplicar la deformación de 0.0294 inducida por el MnN, estos pasan a ser  $a = b = 4.216$  Å. También se sabe del análisis de las EFS que la superficie más estable es la B (terminada en FeGa).

De este modo, se puede descartar la posibilidad de tratar con una reconstrucción terminada en Fe o con una reconstrucción  $2 \times 1$ , puesto que  $2a < d_c$ . Al comparar las distancia encontradas, la lista de candidatos se reduce a sólo una posible reconstrucción para cada fila. Las filas cortas tienen una periodicidad de  $3 \times 1$  y las anchas de  $4.5 \times 1$ , ya que  $3 * (4.216 \text{ Å}) = 12.648 \text{ Å} = 12.8 \pm 0.7 \text{ Å}$  y  $4.5 * (4.216 \text{ Å}) = 18.972 \text{ Å} = 18.6 \pm 0.7 \text{ Å}$ . Las celdas de estas reconstrucciones se muestran en la **Figura A.3**.



**Figura A.3.** Periodicidades de las reconstrucciones propuestas para las filas cortas y anchas.

Ya con las periodicidades resueltas, falta terminar de definir las reconstrucciones. En el caso de las filas cortas, si se agrega una impureza (sustitución o adsorción) en una de cada 3 celdas unitarias se encontraría una

respuesta que satisfaga la simetría del problema. Una nota final sobre las filas anchas es que, puesto que la celda de superficie tiene periodicidad no entera, las aristas de un lado están en átomos de Ga mientras que el lado opuesto en los átomos de Fe. Esta estructura es inusual, pero se puede explicar sustituyendo un átomo por otro, agregando una vacancia o con una combinación de sustituciones.