



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

ESTUDIO AB INITIO DEL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO EN LA  
INTERFASE  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$  Y SU RELACIÓN CON LA ANISOTROPÍA DE  
INTERCAMBIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

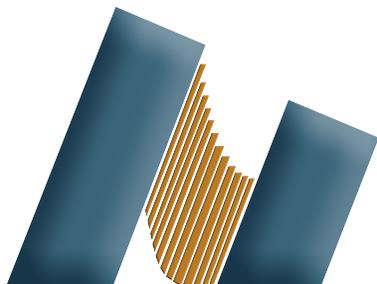
PRESENTA:

DANIEL MALDONADO LÓPEZ

ASESOR:

DR. JONATHAN GUERRERO SÁNCHEZ

Ensenada, Baja California, Octubre 2020





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

---

Daniel Maldonado López

*Para Melina e Ignacio.  
Ustedes me enseñaron a ser científico, antes de estudiar ciencia.*

# Agradecimientos

El presente trabajo de tesis marca la culminación de mis estudios universitarios. Aunque la portada lleva mi nombre, este proyecto es el producto de mi esfuerzo combinado con el de las personas que me han rodeado durante estos cuatro años y que me han impulsado a crecer en todos los aspectos. Mientras me preparo para las siguientes etapas de mi vida, me parece importante recordar y dar reconocimiento a todas las personas que me acompañaron en este trayecto.

Antes que nada me gustaría agradecer a mi asesor: el Dr. Jonathan Guerrero Sánchez, por su paciencia, dedicación y entusiasmo a lo largo del proyecto. Agradezco la libertad que me proporcionó al llevar a cabo la investigación. Jonathan me dió espacio para equivocarme sin sentirme juzgado y me guió cuando era necesario. Esta forma de enseñar me parece muy acertada y es algo que planeo implementar cuando sea mi turno de dar clases. Asimismo, un gran agradecimiento al Dr. Noboru Takeuchi, Noe, Paez, Andrés, Ricardo, Rodrigo, Valeria, Etienne y a todos mis colegas del Laboratorio Virtual de Modelado de Materiales, quienes estuvieron siempre dispuestos a compartir su conocimiento y experiencia conmigo.

Agradezco infinitamente a mis amigos, quienes me acompañaron en todas las etapas de mi carrera. Quiero agradecer de manera especial a algunos de ellos:

Jocelyn, por estar siempre presente cuando lo necesité. Dano, por las risas y enseñanzas sobre temas variados. Ricardo, por ser un amigo tan fiel y un alma tan libre. Jazmín, por las pláticas sobre música, Star Wars y otros gustos compartidos. Andrea, por ser una persona noble y empática, y por siempre buscar lo mejor para todos. Andrés, por poner la barra tan alta y ser fuente de inspiración para dar lo mejor de mí. Luis, por hacerme sentir como en casa siempre que platicamos. Axel, por las idas al club del café y las desveladas estudiando. Marianita, por siempre empujarme a trabajar y estudiar más duro que el día

anterior. Mike, por ser el mejor entrenador que he tenido y porque me enseñaste a salir adelante sin importar la situación. Etienne, por los conciertos, idas a comer y pláticas académicas, de música, de skate y de todo tipo de temas que nos apasionan a los dos. Finalmente, Alejandro XD, por el tenis, el gimnasio, las lecciones de mate improvisadas, pero principalmente por tu amistad incondicional.

A mis amigos de Guasave, a quienes admiro mucho: Saúl, Sergio, Grecia, Nallely, Bon, Olaya, Liván y Ramón. Ustedes me han ayudado en diferentes etapas de mi vida, directa e indirectamente. Les agradezco de todo corazón por estar presentes en mi vida, son una gran fuente de motivación para mí.

Quiero agradecer también a Sofía, mi novia, quien no solo me acompañó y motivó durante el proceso de escritura de mi tesis, sino que se tomó el tiempo para enseñarme a utilizar herramientas de diseño para producir todas las figuras mostradas en este trabajo. Gracias por apoyarme en tiempos de frustración y por empujarme a observar las cosas desde un panorama más amplio.

No podría haber aprendido lo que aprendí durante estos cuatro años sin mis profesores. Por lo tanto, considero necesario agradecer a algunos de ellos, por transmitir sus conocimientos pero —sobre todo —porque su disposición a enseñar sobrepasó mis expectativas. Muchas gracias a Carlos Iván Ochoa Guerrero, Catalina López Bastidas, Ma. de la Paz Cruz Jáuregui, Gibráham A. Graciano Armenta, Ernesto Cota Araiza, Leonel Cota Araiza, Manuel Herrera Zaldívar, Gabriela Guzmán Navarro y Oscar Raymond Herrera. Ustedes son profesores ejemplares que han marcado mi desarrollo académico y agradezco haber sido su alumno.

Además de mis profesores dentro de la UNAM, he tenido el placer de conocer a algunos científicos fuera del CNyN que han contribuido hacia mi carrera académica. Me gustaría agradecer a la Dra. Olivia Graeve, al Dr. Kesong Yang y al Dr. Yuheng Li, por hacer posible mi estancia en UC San Diego a través del programa ENLACE. Durante esta estancia determiné mis gustos por la física y química computacional. Por otro lado, agradezco al Dr. Jose Luis Mendoza-Cortes por hacerme sentir parte de su grupo a pesar de la pandemia y por todo su apoyo en mi transición hacia el posgrado. Lo considero un ejemplo a seguir y estoy seguro que nuestras futuras colaboraciones serán altamente productivas.

Finalmente, quiero dar un especial agradecimiento a mi familia. A mis padres: Melina e Ignacio, ustedes son el mejor ejemplo a seguir que me pudo haber tocado, gracias por todo su amor y enseñanzas. A mis abuelas: Queta y Teté, los pilares de mi familia y dos fuertes mujeres a quienes les tengo el mayor respeto y admiración. A mi hermana Rebeca, mi mejor amiga y confidente. A mis tíos: Gil, Adriana, Leo, Ivonne, Mayo, Paulo, Santa, María José, Marissa, Erick, Victor, Mili, José y Beatriz por todo su apoyo, por alimentarme en ocasiones, por siempre creer en mí y darme ánimos. Gracias a Leonardo, Nicolás, Gilito, Victoria, Santiago, Betty y Gaby; más que mis primos, ustedes son mis hermanos. Sin ustedes, mi familia, nada de esto habría sido posible.

Se agradece a los proyectos IN101019 e IA100920 de DGAPA-UNAM, así como a la concesión A1-S-9070 de Conacyt por el financiamiento parcial de este proyecto. Los cálculos fueron realizados en el centro de supercómputo DGCTIC-UNAM, a través de los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-051 y LANCAD-UNAM-DGTIC-368. Se agradece al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, CONACYT, miembro de la red nacional de laboratorios por proporcionar sus recursos computacionales y apoyo técnico. También se agradece al centro de cómputo THUBAT KAAL IPICYT por proporcionar sus recursos computacionales. Finalmente, se agradece a Eduardo Murillo y Aldo Rodríguez Guerrero por su apoyo técnico.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>1 Introducción y Antecedentes</b>	<b>1</b>
§1.1 Magnetismo y Orden Magnético . . . . .	2
§1.2 Histéresis y Dominios Magnéticos . . . . .	3
§1.3 Anisotropía de Intercambio . . . . .	5
§1.4 $\text{IrMn}_3$ . . . . .	6
§1.5 Justificación . . . . .	8
<b>2 Hipótesis</b>	<b>9</b>
<b>3 Objetivos</b>	<b>10</b>
§3.1 Objetivos Generales . . . . .	10
§3.2 Objetivos Específicos . . . . .	10
<b>4 Marco Teórico</b>	<b>11</b>
§4.1 Nanociencia y Mecánica Cuántica . . . . .	11
§4.2 Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	12
§4.2.1 Densidad Electrónica . . . . .	12
§4.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	13
§4.2.3 Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	15
§4.2.4 Ciclo de Autoconsistencia . . . . .	16
§4.3 Aproximaciones en la DFT . . . . .	17
§4.3.1 Pseudopotenciales . . . . .	17
§4.3.2 Aproximaciones al Funcional de Intercambio-Correlación . . . . .	17

§4.4 Acoplamiento Espín-Órbita . . . . .	19
§4.4.1 Interacción Espín-Órbita Aplicada en DFT . . . . .	20
<b>5 Metodología</b>	<b>21</b>
§5.1 Determinación de la Superficie de IrMn <sub>3</sub> . . . . .	21
§5.2 Determinación de la Interfase de IrMn <sub>3</sub> /Fe . . . . .	22
§5.3 Métodos Computacionales . . . . .	22
<b>6 Resultados y Discusión</b>	<b>24</b>
§6.1 IrMn <sub>3</sub> en bulto . . . . .	24
§6.2 Superficie de IrMn <sub>3</sub> . . . . .	25
§6.2.1 Estabilidad Termodinámica . . . . .	25
§6.2.2 Descripción Estructural . . . . .	28
§6.2.3 Descripción Magnética . . . . .	29
§6.3 Heteroestructura de IrMn <sub>3</sub> /Fe . . . . .	31
§6.3.1 Estabilidad Termodinámica . . . . .	31
§6.3.2 Descripción Estructural . . . . .	35
§6.3.3 Propiedades Magnéticas . . . . .	37
<b>7 Conclusiones</b>	<b>43</b>
<b>A Formalismo de Energía de Formación de Superficie</b>	<b>45</b>
§A.1 Superficie de IrMn <sub>3</sub> . . . . .	45
§A.2 Superficie de Fe . . . . .	47
<b>B Formalismo de Energía de Formación de Interfases</b>	<b>48</b>
<b>C Propiedades Magnéticas de la Heteroestructura L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub>/Fe</b>	<b>50</b>

# Índice de figuras

1.1	a) Arreglo aleatorio de dominios sin campo magnético externo. b) Las paredes de dominio comienzan a desplazarse en presencia de un campo magnético externo, los dominios alineados con el campo crecen más que los demás. c) Se induce un campo magnético con intensidad suficiente para llegar a saturación y se forma un solo dominio magnético. . . . .	3
1.2	Lazo de histéresis de un material ferromagnético. Se representan las estructuras de dominios en puntos clave del lazo. Se comienza por un estado desmagnetizado con orientación aleatoria en el origen. Al aumentar el campo externo, los momentos magnéticos se alinean en una misma dirección. Después de magnetizarse, los dominios quedan con una dirección preferencial aunque se retire el campo externo. Finalmente, al invertir el campo y llegar a $H_C$ , los momentos magnéticos vuelven a cancelarse entre sí, y su magnetización neta es cero. El lazo se completa al repetir este proceso con el campo magnético externo en dirección contraria. . . . .	4
1.3	Lazo de histéresis con anisotropía de intercambio. . . . .	6
1.4	Estructura cristalina de la fase $L1_2$ - $\text{IrMn}_3$ con estructura de momentos magnéticos no-colineal T1. Los átomos de iridio y manganeso son representados en amarillo y morado, respectivamente. . . . .	7
4.1	Modelo de un átomo hidrogenoide. a) Marco de referencia tradicional. b) Marco de referencia para SOC, con el núcleo en órbita alrededor del electrón.	19

6.1	Superficies generadas de $L1_2$ -IrMn <sub>3</sub> . Los átomos de Ir, Mn y Fe están representados en color amarillo, morado y anaranjado, respectivamente. a) Terminaciones IrMn, MnMn, sustitución de Ir por Fe y vacancia de Ir. b) Cuatro estructuras magnéticas propuestas de tipo T1, vistas desde el plano (111). Las flechas en los átomos de Mn representan la orientación de momentos magnéticos. Los átomos de Ir no aportan a la magnetización del sistema. . . . .	26
6.2	Análisis de energías de formación de superficie ( $\sigma_{IrMn_3}$ ) para IrMn <sub>3</sub> . El eje de las abscisas se trasladó de manera que el cero queda definido como $3\mu_{Mn} - \mu_{Ir}$ . A la izquierda se grafican condiciones de crecimiento ricas en Ir ( $\Delta\mu_{IrMn_3} = 3\mu_{Mn} - \mu_{Ir} - \Delta H_f$ ), mientras que a la derecha se grafica el sistema en condiciones ricas en Mn ( $\Delta\mu_{IrMn_3} = 3\mu_{Mn} - \mu_{Ir} + \Delta H_f$ ). . . .	27
6.3	Estructura cristalina de $L1_2$ -IrMn <sub>3</sub> con terminaciones IrMn-b2 y MnMn-b2, los átomos a discutir están enumerados 1-8. . . . .	28
6.4	Estructura magnética de las superficies de $L1_2$ -IrMn <sub>3</sub> más estables. a) Terminación IrMn optimizada. b) Terminación MnMn optimizada. Se graficaron únicamente los átomos de Mn pues los átomos de Ir no aportan a la magnetización del sistema. . . . .	30
6.5	Planos resultantes del análisis de energía de formación de interfase para la heteroestructura $L1_2$ -IrMn <sub>3</sub> /Fe. El eje $\Delta\mu_{IrMn_3}$ está definido desde condiciones ricas en Ir y pobres en Mn ( $-\Delta H_f$ ), hasta condiciones ricas en Mn y pobres en Ir ( $\Delta H_f$ ). El eje $\Delta\mu_{Fe}$ está definido desde condiciones ricas en Fe (cero), hasta condiciones pobres en Fe ( $-E_{coh}$ ). . . . .	32
6.6	Proyecciones del análisis de energías de formación de interfase para el sistema IrMn <sub>3</sub> /Fe. a-d) Proyecciones 2D de los planos 3D a diferentes condiciones de crecimiento. e) Proyección sobre el eje x-y (diagrama de estabilidad). . .	34

6.7 Modelos estables de la heteroestructura IrMn<sub>3</sub>/Fe. a) Estructuras con terminación IrMn y MnMn. Los átomos de interés están numerados 1-14 en cada estructura. b) Comparación entre la estructural terminal IrMn y datos de HR-TEM. La microscopía experimental fue obtenida y proporcionada por el prof. Amit Kohn y se presenta en la publicación de la referencia [17]. Los ejes representan las direcciones [100], [010] y [001] de la estructura cristalina de IrMn<sub>3</sub>, que son equivalentes a las direcciones [1-10], [110] y [001] de la estructura cristalina de Fe. . . . . 36

6.8 Acoplamiento magnético de la interfase L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub>/Fe con el bloque de Fe inicialmente magnetizado en las direcciones Fe[100] y Fe [-100]. a) De izquierda a derecha: terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[100], terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[-100], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[100], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[-100]. Los ejes representan las direcciones [100], [010] y [001] de la estructura cristalina de IrMn<sub>3</sub>, que son equivalentes a las direcciones [1-10], [110] y [001] de la estructura cristalina de Fe. Los átomos en la vecindad inmediata de la interfase están marcados por un rectángulo rojo. b) Momentos magnéticos para las terminaciones IrMn (superior) y MnMn (inferior) en cada capa atómica. La interfase se marca con una línea punteada. 40

- C.1 Acoplamiento magnético de la interfase  $L1_2$ -IrMn<sub>3</sub>/Fe con el bloque de Fe inicialmente magnetizado en las direcciones Fe[001] y Fe [00-1]. a) De izquierda a derecha: terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[001], terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[00-1], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[001], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[00-1]. Los ejes representan las direcciones [100], [010] y [001] de la estructura cristalina de IrMn<sub>3</sub>, que son equivalentes a las direcciones [1-10], [110] y [001] de la estructura cristalina de Fe. Los átomos en la vecindad inmediata de la interfase están marcados por un rectángulo rojo. b) Momentos magnéticos para las terminaciones IrMn (superior) y MnMn (inferior) en cada capa atómica. La interfase se marca con una línea punteada. 51
- C.2 Acoplamiento magnético de la interfase  $L1_2$ -IrMn<sub>3</sub>/Fe con el bloque de Fe inicialmente magnetizado en las direcciones Fe[110] y Fe [-1-10]. a) De izquierda a derecha: terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[110], terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[-1-10], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[110], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[-1-10]. Los ejes representan las direcciones [100], [010] y [001] de la estructura cristalina de IrMn<sub>3</sub>, que son equivalentes a las direcciones [1-10], [110] y [001] de la estructura cristalina de Fe. Los átomos en la vecindad inmediata de la interfase están marcados por un rectángulo rojo. b) Momentos magnéticos para las terminaciones IrMn (superior) y MnMn (inferior) en cada capa atómica. La interfase se marca con una línea punteada. . . . . 52

# Capítulo 1

## Introducción y Antecedentes

Dentro del campo de la ciencia de materiales, el estudio de las propiedades magnéticas es de gran interés. Comprender los mecanismos de magnetización permanente que se presentan en algunos materiales ha permitido modificar las propiedades magnéticas de la materia a conveniencia [1]. La aplicación del magnetismo en la industria ha demostrado ser esencial para algunos de los avances tecnológicos más importantes de los siglos XX y XXI. Además, el estudio del magnetismo ha facilitado el desarrollo de computadoras, equipo de telecomunicaciones y un sinnúmero de productos que benefician a la mayor parte de la población [2]. Por si fuera poco, la capacidad de grabar información en dispositivos magnéticos hizo posible la revolución informática y el internet.

En este trabajo, se presenta el análisis computacional de la heteroestructura IrMn<sub>3</sub>/Fe. La unión de estos dos materiales es de interés pues al acoplar sus momentos magnéticos se presenta anisotropía de intercambio [3]. Esta propiedad dio paso a la lectura y grabado de información en discos duros y tiene prometedoras aplicaciones en dispositivos con magnetoresistencia túnel [4], válvulas de espín [5], sensores [6, 7], uniones túnel magnéticas [8] y memorias espintrónicas [9]. A continuación, se conceptualizarán temas selectos del magnetismo y de la ciencia de materiales, que serán esenciales para comprender los fenómenos y resultados que se discutirán a lo largo del presente trabajo.

## 1.1. Magnetismo y Orden Magnético

En general, todos los materiales que no han tenido interacción con un campo magnético tienen un arreglo aleatorio de dipolos magnéticos en su interior. Esta aleatoriedad cancela su magnetización total. Al aplicar un campo magnético externo, los dipolos magnéticos se alinean de manera que el medio se polariza magnéticamente (se magnetiza) [10]. La respuesta de un material al ser polarizado por un campo magnético externo ( $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ ) permite caracterizar el orden magnético de dicho material.

Aquellos materiales que alinean completamente sus momentos magnéticos con  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  y retienen su magnetización —incluso al remover  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ — se denominan materiales con orden ferromagnético (FM) [11] o simplemente, materiales ferromagnéticos. La propiedad de alinear sus momentos magnéticos en ausencia de  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  se denomina magnetización espontánea y es una de las dos características distintivas de un material FM. La segunda característica distintiva de los materiales FMs es que presentan una temperatura de ordenamiento magnético, denominada temperatura de Curie ( $T_C$ ). Debajo de esta temperatura, se mantiene el orden FM del material; sin embargo, si se calienta a una temperatura superior a  $T_C$ , el material cambia su orden magnético al de un paramagnético [2] (con los momentos magnéticos de sus átomos ordenados de manera aleatoria).

Por otro lado, existen materiales que retienen su magnetización de tal forma que los dipolos magnéticos quedan ordenados y suman una magnetización neta de cero en el bulbo. Estos materiales se denominan materiales antiferromagnéticos (AF) [11]. La mayoría de materiales AF tienen un arreglo de momentos magnéticos antiparalelos; no obstante, existen arreglos no colineales de momentos magnéticos que logran cancelarse entre sí. Similar a los FM, existe una temperatura crítica para poder observar la propiedad AF en un material. Esta temperatura se denomina Temperatura de Néel ( $T_N$ ). Debajo de  $T_N$ , el material se comporta como AF y, a temperaturas mayores, se comporta como un material paramagnético.

## 1.2. Histéresis y Dominios Magnéticos

La histéresis magnética [2] es una característica exclusiva de los materiales ferromagnéticos y se define como el comportamiento no-lineal de la magnetización ( $\mathbf{M}$ ) en respuesta a un campo magnético externo. Aplicar  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  a un material FM revela la magnetización espontánea del material. Sin embargo, desde antes de aplicar el campo magnético, esta magnetización espontánea ya se encuentra presente en el material a escala de dominios microscópicos. Los dominios ferromagnéticos [12] son zonas dentro de un material con los momentos magnéticos de sus átomos alineados en una misma dirección. Una característica importante de los dominios es que están delimitados por fronteras, que separan secciones del material magnetizadas en direcciones diferentes.

Aplicar un campo magnético externo a un material FM causa una orientación de los momentos magnéticos de cada dominio. Entre más intenso sea  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ , se alinearán más momentos magnéticos en la dirección del campo hasta que se llegue al punto de saturación; es decir, cuando todos los momentos magnéticos del material quedan orientados en la misma dirección (ver Figura 1.1). Al retirar  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ , una parte de los momentos magnéticos queda alineada, por lo que se dice que el material está magnetizado. El comportamiento se puede reproducir en dirección opuesta, si se invierte la polarización del campo magnético externo.

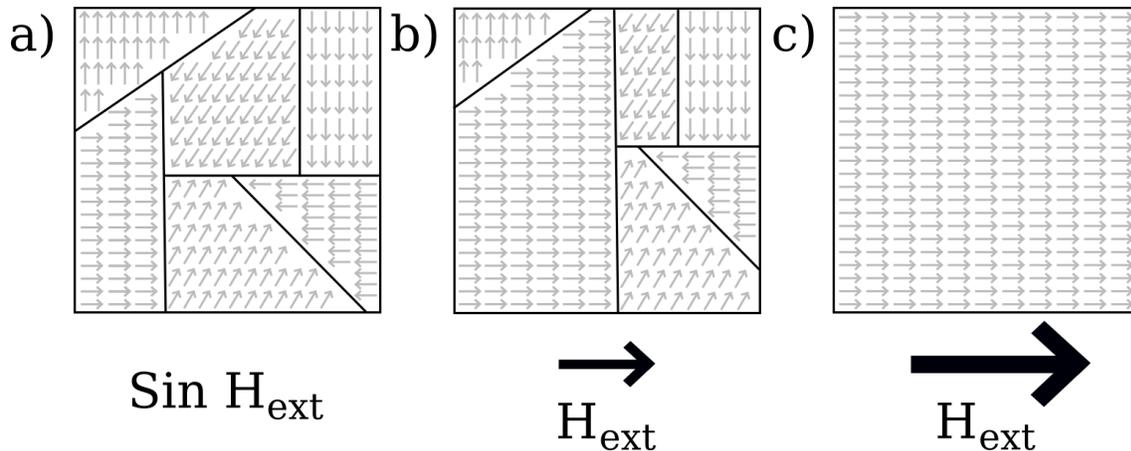


Figura 1.1: a) Arreglo aleatorio de dominios sin campo magnético externo. b) Las paredes de dominio comienzan a desplazarse en presencia de un campo magnético externo, los dominios alineados con el campo crecen más que los demás. c) Se induce un campo magnético con intensidad suficiente para llegar a saturación y se forma un solo dominio magnético.

La histéresis se resume de manera gráfica en un "lazo de histéresis". En la Figura 1.2, se ilustran esquemáticamente los dominios magnéticos en algunos puntos críticos del lazo de histéresis: el estado desmagnetizado en el origen, el estado saturado donde  $M = M_S$ , el estado remanente en campo cero donde  $M = M_R$  y el estado para  $H = H_C$  (campo coercitivo) donde  $M$  cambia de signo.  $M_R$  y  $M_C$  se conocen como remanencia y coercitividad, respectivamente.

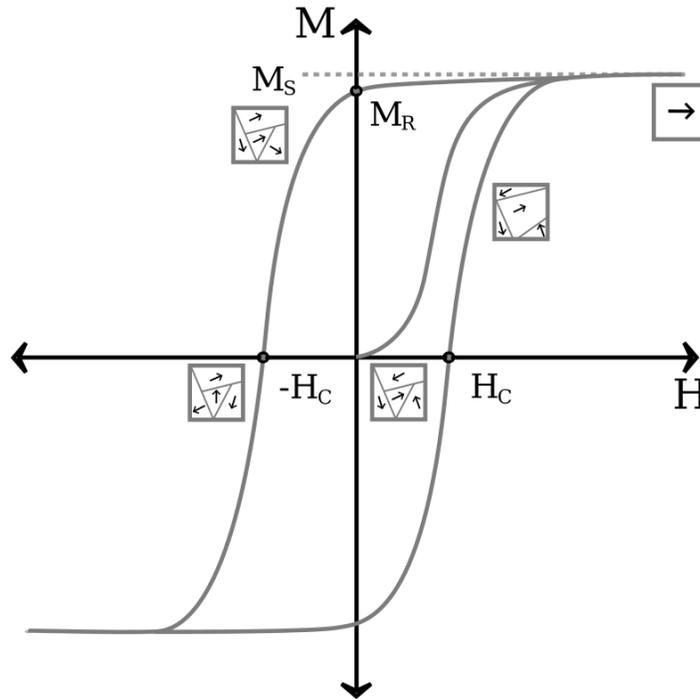


Figura 1.2: Lazo de histéresis de un material ferromagnético. Se representan las estructuras de dominios en puntos clave del lazo. Se comienza por un estado desmagnetizado con orientación aleatoria en el origen. Al aumentar el campo externo, los momentos magnéticos se alinean en una misma dirección. Después de magnetizarse, los dominios quedan con una dirección preferencial aunque se retire el campo externo. Finalmente, al invertir el campo y llegar a  $H_C$ , los momentos magnéticos vuelven a cancelarse entre sí, y su magnetización neta es cero. El lazo se completa al repetir este proceso con el campo magnético externo en dirección contraria.

El lazo de histéresis es central para el magnetismo desde un punto de vista técnico. Los físicos se dedican a estudiarlo, los especialistas en ciencia de materiales trabajan para mejorarlo y los ingenieros se encargan de explotarlo en aplicaciones. [2]

### 1.3. Anisotropía de Intercambio

El término anisotropía de intercambio (AI) fue acuñado para describir el comportamiento de la interacción magnética entre un material antiferromagnético y otro ferromagnético (AF/FM). Esta interacción fue descubierta en 1956 por W. H. Meiklejohn y C. P. Bean, quienes encontraron que existe un desplazamiento en el lazo de histéresis del sistema Co-CoO en el eje de la magnetización [13]. Desde entonces, la AI ha sido extendida para otros materiales y ha permitido aplicaciones de almacenamiento y lectura de información en memorias magnéticas [14]; así como microactuadores [15] y dispositivos con magnetorresistencia gigante [16] como los cabezales de lectura en los discos duros y dispositivos MRAM (del inglés *Magnetic Random Access Memory*) donde se utiliza la interacción AF/FM para controlar la inversión de multi-capas ferromagnéticas [3, 14, 17].

Se considera que el origen de la AI [3] emerge del acoplamiento de sistemas de espín FM con sistemas de espín AF. Para obtener una dirección preferente de este acoplamiento, es necesario que la  $T_C$  del material FM sea mayor que la  $T_N$  del material AF. Experimentalmente, el acoplamiento de interfases con AI se produce al enfriar el sistema desde temperaturas que estén entre la  $T_N$  del AF y la  $T_C$  del FM ( $T_N < T < T_C$ ), hasta temperaturas menores a la  $T_N$  del AF ( $T < T_N$ ). Esto resulta en un desplazamiento del lazo de histéresis en el eje del campo magnético externo (ver Figura 1.3).

El desplazamiento del lazo de histéresis se conoce como anisotropía de intercambio [13] o *exchange bias* en inglés,  $H_E$ . Los lazos de histéresis con AI también presentan mayor coercitividad,  $H_C$ . Al calentar de nuevo a una temperatura mayor a la  $T_N$ , estos dos efectos desaparecen y el sistema vuelve a presentar un lazo de histéresis centrado.

Cualitativamente, la AI se puede entender al asumir una interacción de intercambio en la interfase. Se comienza por aplicar un campo magnético a una heteroestructura AF/FM que inicialmente está a temperatura  $T_N < T < T_C$ . En estas condiciones, los espines del material FM pueden alinearse con el campo externo, mientras que los del AF se quedan orientados aleatoriamente. A continuación, se disminuye la temperatura de tal forma que  $T < T_N$ . Los espines AF cercanos a la interfase interactúan con los espines FM y generan una orientación preferente en todos los espines cercanos a la junta. Por otro lado, los

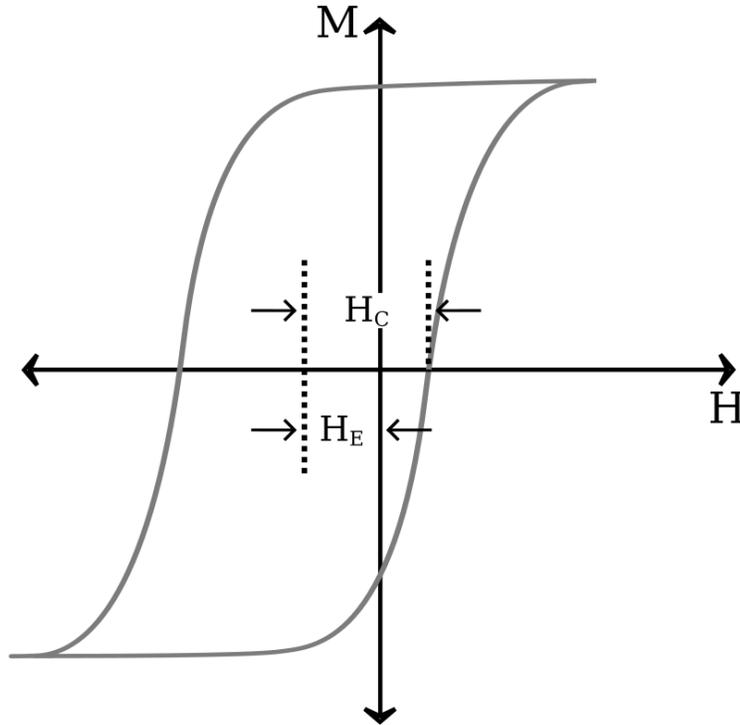


Figura 1.3: Lazo de histéresis con anisotropía de intercambio.

momentos magnéticos AF lejanos a la interfase siguen el ordenamiento antiferromagnético; por lo tanto, se observa una magnetización neta de cero dentro del material y diferente de cero en la interfase. Posteriormente, si se invierte la dirección del campo magnético, los espines del FM comienzan a rotar. No obstante, si la anisotropía es lo suficientemente grande, los espines AF ejercen un torque en los espines FM cercanos a la junta, lo cual permite que los momentos magnéticos de la interfase se opongan a la inversión. Se dice que esta anisotropía es unidireccional [3], ya que los espines FM de la interfase poseen únicamente una configuración estable.

## 1.4. $\text{IrMn}_3$

El  $\text{IrMn}_3$  es un material con dos fases cristalinas:  $\gamma\text{-IrMn}_3$  y  $\text{L}_{12}\text{-IrMn}_3$ . La fase  $\gamma\text{-IrMn}_3$  presenta una estructura centrada en las caras, con grupo espacial 225 y parámetro de red  $a = 0.378 \text{ nm}$  [17]. En esta fase, los átomos de Ir y Mn no tienen preferencia por ocupar sitios de red específicos, por lo que se le denomina fase químicamente desordenada.

La fase  $\gamma$ -IrMn<sub>3</sub> puede llevarse a fase L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub> a través de un proceso de recocido a 700 K. Este tratamiento térmico induce un ordenamiento atómico de tipo Cu<sub>3</sub>Au, llamado L1<sub>2</sub> con grupo espacial 221 y parámetro de red  $a = 0.3772$  nm [17], donde los átomos de Mn toman las posiciones de las caras (ver Figura 1.4).

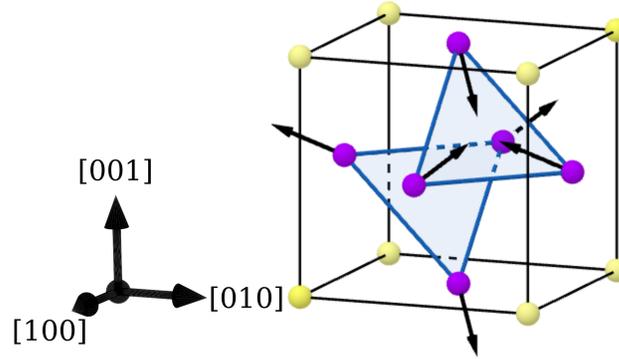


Figura 1.4: Estructura cristalina de la fase L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub> con estructura de momentos magnéticos no-colineal T1. Los átomos de iridio y manganeso son representados en amarillo y morado, respectivamente.

La estructura de momentos magnéticos del L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub> ha sido determinada por cálculos teóricos [18], así como por dispersión de neutrones [5]. Se le denomina estructura T1 de momentos magnéticos, en la cual los momentos del Mn son paralelos a los planos {111} y están alineados en las direcciones  $\langle 112 \rangle$ , como se muestra en la Figura 1.4.

La presente investigación se centra en la fase L1<sub>2</sub> del IrMn<sub>3</sub>, pues se ha comprobado computacionalmente que las interacciones de intercambio de los momentos magnéticos del Mn en la fase L1<sub>2</sub> son considerablemente más intensas que en la fase  $\gamma$  [18]. Este comportamiento se manifiesta en la temperatura de Néel de los dos compuestos, que es alrededor de 960 K para la fase L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub> [5] y 730 K para la fase  $\gamma$ -IrMn<sub>3</sub> [19]. Por otro lado, Szunyogh, *et. al.* [20] predijeron una anisotropía magnética gigante de segundo orden en el L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub>, lo cual llevaría a tener una mayor AI con respecto a la fase químicamente desordenada.

Kohn *et. al.* [17] estudiaron las heteroestructuras  $\gamma$ -IrMn<sub>3</sub>/Fe y L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub>/Fe. Los investigadores reportaron mayor coercitividad y mayor anisotropía de intercambio para la fase L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub> comparada con la fase  $\gamma$ -IrMn<sub>3</sub>. Además, descubrieron una componente de magnetización fuera del plano que únicamente está presente en el L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub>.

## 1.5. Justificación

El  $\text{IrMn}_3$  ha sido estudiado en el bulto y en algunas heteroestructuras, tanto de forma experimental [17, 21-23] como teórico/computacional [18, 24, 25]. Sin embargo, no existen estudios de su formación superficial y aún no se conoce su terminación termodinámicamente más estable, lo cual es esencial para comprender la formación de heteroestructuras con este material y poder ser utilizado en aplicaciones técnicas. En el presente trabajo de tesis, se estudió computacionalmente la superficie de  $\text{IrMn}_3$  con el fin de predecir su estructura superficial más estable. Además, se investigó la heteroestructura  $\text{L1}_2\text{-IrMn}_3/\text{Fe}$  y se describió el acoplamiento magnético cerca de la interfase, así como su relación con la anisotropía de intercambio. A pesar de que Kohn *et. al.* [17] realizaron estudios de laboratorio sobre esta heteroestructura, es imposible medir experimentalmente los momentos magnéticos átomo por átomo en la interfase. Por tanto, el presente trabajo proporciona una nueva perspectiva sobre el comportamiento del sistema  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$ , la cual ayudará a comprender mejor su estructura magnética en la interfase y sus propiedades de anisotropía de intercambio.

# Capítulo 2

## Hipótesis

- La superficie  $L1_2\text{-IrMn}_3$  con terminación IrMn es la más estable.
- La heteroestructura  $L1_2\text{-IrMn}_3/\text{Fe}(001)$  presenta acoplamiento antiferromagnético en la interfase.

# Capítulo 3

## Objetivos

### 3.1. Objetivos Generales

- Obtener la estructura atómica y magnética termodinámicamente más estable de una superficie de  $\text{IrMn}_3$  por métodos *ab initio*.
- Obtener la conformación atómica y magnética más estable de la heteroestructura  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$  por métodos *ab initio*.

### 3.2. Objetivos Específicos

- Proponer distintos arreglos atómicos y magnéticos de la superficie de  $\text{IrMn}_3$  para compararlos a través de un formalismo de energías de formación de superficie.
- Caracterizar el arreglo magnético y estructura atómica en las estructuras más estables de  $\text{IrMn}_3$ .
- Proponer distintos arreglos atómicos y magnéticos para la heteroestructura  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$  y compararlos a través de un formalismo de energías de formación de interfases.
- Caracterizar el acoplamiento magnético y estructura atómica en la interfase de  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$  y discutir su relación con la anisotropía de intercambio.

# Capítulo 4

## Marco Teórico

### 4.1. Nanociencia y Mecánica Cuántica

La nanociencia [26] se encarga de estudiar las propiedades y fenómenos de materiales a la nanoescala. En general, si la longitud de una, dos o las tres dimensiones de un material es menor de 100 nm, entonces se define como un nanomaterial. Por la naturaleza de la materia a esta escala, sus fenómenos y propiedades están gobernados por las leyes de la física cuántica. A diferencia de la forma determinista de resolver problemas en mecánica clásica, la mecánica cuántica toma una perspectiva diferente [27], en la cual esencialmente se busca la función de onda  $\Psi(\mathbf{r})$  de un sistema, a través de resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

La expresión  $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})]$  es el operador Hamiltoniano, abreviado  $\hat{H}$ . El término de la izquierda del Hamiltoniano representa la energía cinética del sistema y  $V(\mathbf{r})$  la energía potencial. Por otro lado,  $E$  representa la energía total del sistema. La función de onda  $\Psi$  es una expresión matemática que —en principio— contiene toda la información requerida para definir un estado cuántico [10]. Para el caso de un potencial simple como un pozo/barrera de potencial en 2D o incluso un átomo de hidrógeno, la ecuación de Schrödinger se puede resolver de manera exacta y así obtener la función de onda del sistema. Desafortunadamente, para un sistema de  $N$ -cuerpos (como es el caso de un nanomate-

rial, una superficie o una heteroestructura), es imposible obtener una solución exacta de la ecuación de Schrödinger [28]. Por ejemplo, un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones consiste en un problema de  $3M$  grados de libertad —por las coordenadas espaciales de los núcleos— además de  $3N$  grados de libertad por las coordenadas espaciales de los  $N$  electrones y  $N$  grados de libertad del espín. Esto resulta en un sistema de muchos cuerpos, imposible de resolver analíticamente. Por tal razón, se realizan aproximaciones para solucionar el problema. Una de las técnicas más utilizadas en la mecánica cuántica computacional para resolver numéricamente este tipo de problemas es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT del inglés *Density Functional Theory*).

## 4.2. Teoría del Funcional de la Densidad

En general, los nanomateriales que se definen con unos cuantos átomos, considerando condiciones periódicas de frontera, están dentro de la capacidad computacional de las simulaciones por DFT. Esta teoría tiene gran impacto pues, en algunas ocasiones, las técnicas experimentales por sí solas no son adecuadas para medir todas las características de una nanoestructura. Un claro ejemplo de la utilidad de la DFT es en superficies y heteroestructuras magnéticas, ya que no hay forma de medir momentos magnéticos átomo por átomo. Con el fin de proporcionar un panorama general del funcionamiento de la DFT, a continuación se describen los principios de esta teoría:

### 4.2.1. Densidad Electrónica

DFT es un método computacional que se utiliza para investigar las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de átomos, moléculas y fases condensadas de la materia [29]. A diferencia de los métodos tradicionales —como Hartree-Fock—, DFT utiliza la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  en lugar de la función de onda  $\Psi$  como su variable central. El significado físico de  $\Psi$  está dado por  $|\Psi|^2$ , que indica la probabilidad de encontrar un electrón en un lugar determinado. En contraste con  $\Psi$ , la densidad electrónica es un observable físico que describe toda la información en un sistema cuántico de  $N$ -electrones. Específicamente,  $\rho(\mathbf{r})$  es el número de electrones por unidad de volumen en una determinada posición  $\mathbf{r}$ . El

significado físico de  $|\Psi|^2$  corresponde directamente a la densidad electrónica. Así pues, la densidad electrónica (al igual que  $|\Psi|^2$ ), indica dónde es probable que existan los electrones en un sistema y se relacionan a través de:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

Donde las funciones de onda  $\Psi_i$  representan la función de onda del  $i$ -ésimo electrón del sistema y el 2 surge del espín del electrón y el principio de exclusión de Pauli.

Aún más, para que  $\rho(\mathbf{r})$  tenga sentido físico, debe cumplir con dos condiciones de frontera;  $\rho(\mathbf{r})$  es cero cuando la variable  $\mathbf{r}$  tiende al infinito y, al integrarla en todo el espacio, se obtiene el número total de electrones del sistema,  $N$ :

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{y} \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (4.3)$$

La densidad electrónica es una función de tres coordenadas espaciales; por lo tanto, utilizar  $\rho(\mathbf{r})$  como variable central evita el cálculo de una complicada función de onda que requiere de coordenadas espaciales y coordenadas de espín para todos los electrones del sistema. En otras palabras, para definir cada electrón, se utiliza una función de tres variables espaciales en vez de una función de  $3N$  variables.

### 4.2.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

La DFT está construida sobre dos teoremas fundamentales desarrollados por Hohenberg y Kohn en 1964 [30]. Los teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) son aplicables a cualquier sistema de electrones que se mueven bajo la influencia de un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . En esencia, los teoremas demuestran la unicidad de la densidad electrónica para determinar 1) el potencial externo y 2) el número de electrones en un sistema. Estos dos términos determinan el Hamiltoniano del sistema; por lo tanto,  $\rho(\mathbf{r})$  determina la energía del sistema en el estado base. A continuación, se expondrá una breve explicación de los dos teoremas de Hohenberg y Kohn.

El primer teorema de HK es la "Prueba de la Existencia". Este teorema demuestra que la densidad electrónica determina de manera única al operador Hamiltoniano y; por

consiguiente, todas las propiedades del sistema. En otras palabras, la energía del estado base en la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica. Este teorema se demuestra por contradicción a lo absurdo: se comienza por asumir que existen dos potenciales  $V_{ext}(\mathbf{r})$  y  $V'_{ext}(\mathbf{r})$  para una misma densidad electrónica. Lo anterior implica que el sistema tenga dos energías mínimas para la misma densidad electrónica, lo cual es imposible por la naturaleza del operador Hamiltoniano, de manera que se llega a una contradicción. Se puede reescribir la prueba de existencia al expresar la energía del estado base  $E$  como un funcional  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , que se define en términos de la densidad electrónica.

El primer teorema establece que la energía del estado base es un funcional único de la densidad electrónica; sin embargo, no proporciona información sobre la naturaleza de dicho funcional. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn describe una propiedad importante de este funcional: la densidad electrónica que minimiza la energía es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la ecuación de Schrödinger del sistema. Es decir, el estado base del funcional universal para la energía  $E[\rho]$  es el mínimo global de este funcional. Si se conociera la forma exacta del funcional, se podría variar la densidad electrónica hasta minimizar la energía y, de esa manera, encontrar la densidad electrónica relevante para resolver el problema. En la práctica, se utiliza el principio variacional y formas aproximadas del funcional para solucionar el problema de manera precisa.

El funcional de la energía puede ser escrito de la siguiente manera:

$$E(\Psi) = E_A[\Psi_i] + E_{XC}[\Psi_i], \quad (4.4)$$

de forma que se divide el funcional en dos partes. Los términos que se conocen analíticamente están en  $E_A$  y todo lo demás en  $E_{XC}$ . Los términos conocidos están dados por:

$$E_A(\Psi_i) = \frac{\hbar^2}{m} \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{iones}. \quad (4.5)$$

Donde los cuatro términos de la derecha, en orden, son: las energías cinéticas electrónicas, las interacciones de Coulomb entre los electrones y los núcleos, las interacciones entre

pares de electrones y las interacciones electrostáticas entre pares de núcleos. El término  $E_{XC}$  en la Ec. 4.4 es el funcional de intercambio-correlación, que incluye todos los efectos cuánticos que no se pueden determinar analíticamente; por tanto, es el término que se debe aproximar.  $E_{XC}$  toma diferentes formas, cuyas definiciones matemáticas dependen de la aproximación empleada. Se habla más sobre el tipo de aproximaciones de este funcional en la sección 4.3.2.

### 4.2.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

A pesar de que las bases para la DFT se centran en los teoremas de HK, por sí solos no describen una manera de encontrar la densidad electrónica adecuada. En la práctica, el problema seguía sin solución aparente. No fue hasta 1965 que Kohn y Sham [31] atacaron la problemática y propusieron la ecuación de Kohn-Sham: una ecuación de tipo Schödinger para un sólo electrón en un sistema ficticio de partículas no interactuantes, que es capaz de generar la misma densidad que un sistema de partículas interactuantes.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})\right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

El problema se resuelve con una combinación de todas las funciones de onda unielectrónicas resultantes de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, para generar una nueva densidad electrónica aproximada que describe a todos los electrones.

Como se puede observar, la ecuación de Kohn-Sham (ecuación 4.6) guarda similitud con la ecuación de Schödinger; sin embargo, en este caso se tiene un potencial efectivo, compuesto por tres potenciales  $V$ ,  $V_H$  y  $V_{XC}$ . El primer potencial ( $V$ ) es el potencial conocido, éste es el mismo potencial de la ecuación de Schrödinger y su contribución aparece en la Ecuación 4.5. El segundo potencial se llama potencial de Hartree y está dado por:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (4.7)$$

Este potencial describe la repulsión entre un electrón y la densidad electrónica total. Debido a que ese electrón también forma parte de la densidad electrónica total, este potencial

tiene una contribución de interacción consigo mismo. Físicamente, esta auto-interacción no tiene sentido, por lo que debe ser corregida dentro del potencial final de las ecuaciones de Kohn-Sham  $V_{XC}$ , que engloba las contribuciones de intercambio y correlación de las ecuaciones de un electrón, donde:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.8)$$

#### 4.2.4. Ciclo de Autoconsistencia

Los fundamentos de la DFT están definidos de manera cíclica: para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se requiere definir el potencial de Hartree y para definir este potencial se necesita conocer la densidad electrónica. Al mismo tiempo, para encontrar la densidad electrónica, se deben conocer las funciones de onda de un electrón, lo cual requiere resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Este ciclo se resuelve de manera iterativa en un proceso llamado el ciclo de autoconsistencia, denotado por el siguiente algoritmo [32]:

1. Definir una densidad de prueba inicial,  $\rho(\mathbf{r})$ .
2. Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con la densidad electrónica de prueba para encontrar las funciones de onda de un electrón,  $\Psi_i(\mathbf{r})$ .
3. Calcular la densidad electrónica  $\rho_{KS}(\mathbf{r})$  definida por las funciones de onda individuales del paso 2, a través de la Ecuación 4.2.
4. Comparar  $\rho_{KS}(\mathbf{r})$  con la densidad electrónica inicial  $\rho(\mathbf{r})$ . Si las dos densidades son iguales, entonces se ha encontrado la densidad electrónica de estado base y se puede utilizar para calcular todas las propiedades del sistema. Si las dos densidades son diferentes, se debe actualizar la densidad electrónica y repetir el proceso a partir del paso 2.

### 4.3. Aproximaciones en la DFT

En la sección anterior, se describió el panorama general del funcionamiento de la DFT. No obstante, es necesario hacer algunas aproximaciones para poder aplicar computacionalmente este formalismo. En principio, las aproximaciones en la DFT se implementan en dos áreas: pseudopotenciales y funcionales de intercambio-correlación.

#### 4.3.1. Pseudopotenciales

Los electrones que se encuentran cerca del núcleo no contribuyen directamente al enlace entre átomos. Por lo tanto, en un esfuerzo para simplificar el problema de muchos cuerpos que postula la DFT, se generaron los pseudopotenciales. Esencialmente, los pseudopotenciales reemplazan los complicados efectos de electrones cercanos al núcleo y en su lugar implementan un potencial efectivo, de manera que la ecuación de Schrödinger contiene un potencial modificado que cuenta todos los electrones del sistema puede conducir a una mayor precisión del cálculo. Sin embargo, para muchos sistemas, los tiempos de cómputo se vuelven demasiado extensos y el problema se torna imposible de resolver en la práctica. De ahí la importancia de utilizar un potencial efectivo en vez del potencial real [33]. Ésto permite que las funciones de onda sean descritas de manera más sencilla.

Utilizar un potencial que tome en cuenta todos los electrones del sistema puede conducir a una mayor precisión del cálculo. Sin embargo, para muchos sistemas, los tiempos de cómputo se vuelven demasiado extensos y el problema se torna imposible de resolver en la práctica. De ahí la importancia de utilizar pseudopotenciales que reproduzcan adecuadamente el potencial real.

#### 4.3.2. Aproximaciones al Funcional de Intercambio-Correlación

Un aspecto crucial para la aplicación de la DFT de Kohn-Sham es conocer el funcional de intercambio-correlación. Como se ha mencionado anteriormente, este funcional guarda toda la información desconocida del sistema. Aunque el primer teorema de HK garantiza la existencia de este funcional, su forma analítica no se conoce y es necesario aproximarlo. Afortunadamente, existe un caso donde este funcional puede ser derivado de manera exacta,

un gas de electrones libres uniforme. En este caso, la densidad electrónica es uniforme en todo el espacio y en la práctica, se define el potencial de intercambio-correlación como:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = V_{XC}^{gas\ de\ e^-}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.9)$$

Esta aproximación utiliza la densidad local para aproximar el funcional de intercambio-correlación y, por tanto, se llama *aproximación de la densidad local* (LDA, del inglés *local density approximation*). De manera explícita, la energía de intercambio-correlación ( $E_{XC}$ ) para la aproximación LDA se escribe:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \quad (4.10)$$

Donde  $\rho$  es la densidad electrónica y  $\epsilon_{XC}$  es la energía de intercambio-correlación por partícula en un gas de electrones uniforme. La LDA [30] permite definir completamente todos los parámetros necesarios para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham; sin embargo, no resuelve de manera exacta la ecuación de Schrödinger, pues no se utiliza el funcional real de intercambio-correlación.

Después de lograr la implementación de LDA, se propuso otra aproximación que utiliza la información de la densidad electrónica local y su gradiente; así pues, se define la *aproximación del gradiente generalizado* (GGA, del inglés *generalized gradient approximation*). Debido a que existen diversas maneras de incluir el gradiente de la densidad electrónica dentro del funcional, se tiene un gran número de ramificaciones de este tipo de aproximación.

Dos de los funcionales LDA y GGA más utilizados en el cálculo de sólidos cristalinos son el de Perdew-Wang (PW91) [34] y el de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [35], respectivamente. Finalmente, es importante mencionar que el uso de un funcional depende de su aplicación, por ejemplo, se han creado funcionales de tipo GGA que no son una buena aproximación de sólidos, pero tienen una alta precisión en el modelado de moléculas aisladas. La elección de funcional se basa principalmente en tres parámetros: el tipo de sistema a tratar (especies atómicas involucradas y sus propiedades), la precisión requerida y los recursos computacionales disponibles.

## 4.4. Acoplamiento Espín-Órbita

El estado base del sistema  $L1_2\text{-IrMn}_3$  tiene un arreglo antiferromagnético no-colineal de sus momentos magnéticos; por lo tanto, requiere de cálculos que tomen en cuenta el efecto del acoplamiento espín-órbita (SOC, del inglés *Spin-Orbit Coupling*). Si no se incluye este efecto, la energía total del sistema no dependería de la dirección del momento magnético. Es decir, en un cálculo sin SOC, si se rotan todos los momentos magnéticos un mismo ángulo, la energía se mantiene constante.

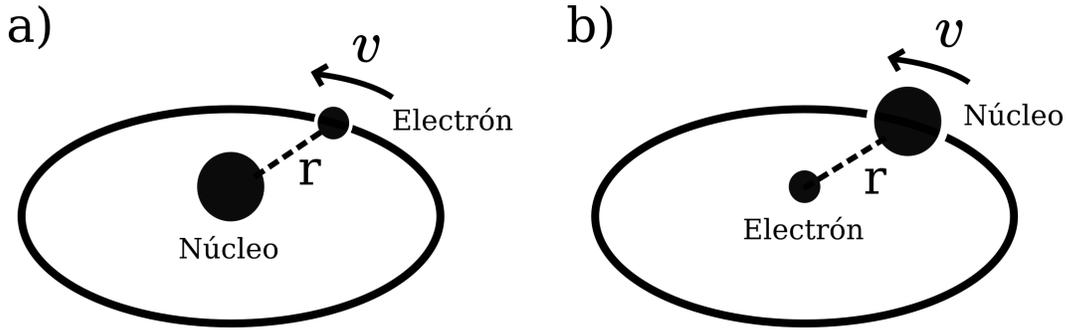


Figura 4.1: Modelo de un átomo hidrogenoide. a) Marco de referencia tradicional. b) Marco de referencia para SOC, con el núcleo en órbita alrededor del electrón.

Una forma de entender el comportamiento básico de este fenómeno es a través del modelo más sencillo: un átomo hidrogenoide. Usualmente, el modelo de un átomo hidrogenoide tiene un núcleo inmóvil positivo en el centro y un electrón moviéndose alrededor de él. En este caso, se toma en cuenta el marco de referencia del electrón, donde el núcleo orbita al electrón, que aparenta estar estacionario (ver Figura 4.1).

En este marco de referencia, el núcleo orbita al electrón y genera una espira de corriente que, a su vez, induce un campo magnético ( $\mathbf{B}$ ):

$$\mathbf{B} = -\frac{e}{c} \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (4.11)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\mathbf{v}$  el vector de velocidad lineal y  $\mathbf{r}$  es el vector de posición de la partícula en movimiento, cuya magnitud es  $r$ .

El electrón posee un momento magnético ( $\boldsymbol{\mu}$ ) asociado con su espín. El momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  interactúa con el campo magnético  $\mathbf{B}$  generado por la órbita del núcleo alrededor del electrón. Este efecto resulta en un torque que tiende a alinear el momento magnético de espín en la dirección de  $\mathbf{B}$  e induce un cambio en la energía del electrón, dado por:

$$E_{SOC} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\frac{e}{mc} \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\ell}}{r^3} \quad (4.12)$$

Donde  $m$  es la masa del electrón y  $\boldsymbol{\ell}$  es el número cuántico azimutal. Este cambio de energía implica un cambio en el hamiltoniano del sistema. La contribución del hamiltoniano de espín-órbita [27] se expresa como:

$$H_{SOC} = \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (4.13)$$

Donde  $e$  y  $m$  son la carga del electrón y su masa, respectivamente y  $r$  es la distancia entre núcleo y electrón. Además,  $\mathbf{S}$  y  $\mathbf{L}$  representan el momento magnético de espín y el momento magnético orbital, respectivamente.

En conclusión, la interacción entre el momento angular orbital del núcleo y el momento angular de espín del electrón es conocida como “acoplamiento espín-órbita”, “interacción espín-órbita” o “efecto espín-órbita”. Y este efecto resulta en un cambio pequeño en la energía de los electrones del sistema.

#### 4.4.1. Interacción Espín-Órbita Aplicada en DFT

En el presente trabajo, se utilizó el Paquete de Simulaciones *ab initio* de Vienna (VASP del inglés *Vienna Ab initio Simulation Package*). En VASP, activar la opción de SOC en un cálculo convencional de DFT añade un término adicional  $H_{soc}^{\alpha\beta} \propto \vec{\sigma} \cdot \vec{L}$  al Hamiltoniano, que acopla las matrices de espín de Pauli ( $\vec{\sigma} = \vec{\sigma}_x, \vec{\sigma}_y, \vec{\sigma}_z$ ) con el operador de momento angular ( $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ ). Además,  $\alpha$  y  $\beta$  representan las componentes de espín arriba y espín abajo de cada función de onda, que son necesarias para describir el magnetismo no-colineal [36]. En estos cálculos, la corrección SOC actúa cerca del núcleo, de tal manera que las contribuciones de  $H_{soc}$  afuera de las esferas del método proyector de ondas aumentadas no son significativas.

# Capítulo 5

## Metodología

### 5.1. Determinación de la Superficie de $\text{IrMn}_3$

Se comenzó por optimizar la estructura en bulto del  $\text{L1}_2\text{-IrMn}_3$  con momentos magnéticos en configuración triangular T1. Para la optimización, se definió el momento magnético de cada átomo de Mn con una magnitud de  $3 \mu_B$  y los átomos de Ir sin contribución magnética. La estructura optimizada se tomó como base para constuir la superficie de  $\text{IrMn}_3$ , crecida en dirección (001). Debido a la naturaleza de esta superficie, existen dos terminaciones posibles sin tomar en cuenta defectos en la estructura: terminación IrMn y terminación MnMn. Se generaron estructuras para cada tipo de terminación estructural.

En el bulto, la configuración triangular T1 es equivalente sin importar cómo se defina. Sin embargo, en una superficie se puede definir de tal manera que los espines de las capas expuestas queden en una dirección preferente. Por lo tanto, se propusieron cuatro diferentes configuraciones de espín T1 —llamadas b1, b2, b3 y b4— para cada terminación superficial sin defectos. Se optimizaron ocho estructuras con terminación limpia y dos terminaciones con defectos: terminación IrMn con sustitución de Ir por Fe y terminación IrMn con vacancia de Ir. Las estructuras fueron relajadas con libertad de movimientos atómicos y de momentos magnéticos. Por otro lado, el sistema estaba restringido en volumen y forma de la celda, pues esto llevaría a una dispersión de los átomos en el vacío artificial que separa las películas de material.

Una vez optimizadas las superficies, se utilizó un formalismo de energía de formación de superficie (Apéndice A) para analizar su estabilidad termodinámica. Con ello, se encontraron las estructuras más estables a diferentes condiciones de síntesis. Finalmente, se describió el arreglo estructural y magnético de la película delgada, así como su influencia en los átomos superficiales.

## 5.2. Determinación de la Interfase de $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$

Primero, se optimizó la estructura en bulto de Fe con estructura cúbica centrado en el cuerpo (BCC, por sus siglas en inglés *Body Centered Cubic*). Para ello, se definió un momento magnético de  $2.5 \mu_B$  en cada átomo de Fe. A partir de esta estructura optimizada, se construyó y optimizó una superficie de Fe BCC con 7 capas atómicas y crecida en la dirección (001). Posteriormente, la superficie optimizada de Fe fue acoplada a las estructuras de  $\text{IrMn}_3$  para formar la heteroestructura.

Las heteroestructuras fueron optimizadas y su estabilidad energética fue analizada a través del formalismo de energías de formación de interfases (Apéndice B). Finalmente, se describió el arreglo atómico y magnético de las interfases y se discutió la relación del acoplamiento magnético con las propiedades de anisotropía de intercambio.

## 5.3. Métodos Computacionales

Con la finalidad de investigar las estructuras propuestas, se hizo modelado computacional aplicando la teoría del funcional de la densidad a través del paquete de simulaciones *ab initio* de Vienna (VASP) [37]. Se utilizaron pseudopotenciales de tipo Proyector de Ondas Aumentadas (PAW, del inglés *Projector Augmented Wave*) [38, 39]. El funcional de intercambio-correlación fue definido a través de la aproximación del gradiente generalizado (GGA), parametrizada por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [35]. En todos los cálculos se utilizó un mallado de puntos- $k$  de  $10 \times 10 \times 1$ , centrado en gamma y un criterio de convergencia de  $0.1 \text{ meV}/\text{átomo}$ . Para las superficies de  $\text{L1}_2\text{-IrMn}_3$ , se definió una energía de corte de  $380 \text{ eV}$ . Además, se dejó un vacío de  $20 \text{ \AA}$  con el fin de evitar la interacción entre

superficies. Por otro lado, para las heteroestructuras de  $L1_2$ -IrMn<sub>3</sub>/Fe(001) se utilizó una energía de corte de 410 eV. A diferencia de las superficies, en las interfases se dejó un vacío de 10 Å en vez de 20 Å, con el fin de reducir el costo computacional y tomando en cuenta que se desea evitar la interacción entre bloques. Finalmente, debido a la naturaleza del sistema IrMn<sub>3</sub>, se consideró el efecto espín-órbita en los cálculos de bultos, superficies y heteroestructuras.

# Capítulo 6

## Resultados y Discusión

### 6.1. IrMn<sub>3</sub> en bulto

Con el fin de confirmar la estabilidad de la estructura magnética T1 en el L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub>, se optimizó el material en bulto y se estudió su estructura magnética en las siguientes orientaciones: antiferromagnética-T1 (T1-AF), ferromagnética (FM), ferrimagnética (FiM) y no-magnética (NM). Inicialmente, se definió un parámetro de red  $a = 3.77 \text{ \AA}$  y un momento magnético de  $3\mu_B$  para los átomos de manganeso. Los resultados se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Parámetros de red optimizados y diferencias de energía para estructuras en bulto de IrMn<sub>3</sub>.

Arreglo Magnético	Parámetro de Red (Å)	$\Delta E$ (eV)
T1-AF	3.70	0.00
FiM	3.68	0.15
FM	3.61	0.73
NM	3.60	1.17
Exp.	3.77	

Es importante mencionar que en estudios previos de la heteroestructura IrMn<sub>3</sub>/Co [40] se encontró que la anisotropía de intercambio y acoplamiento magnético están fuertemente influenciados por las interacciones de Dzyaloshinskii-Moriya (DM), que tienen su origen de correcciones relativistas, es decir, del efecto espín-órbita. Por lo tanto, para describir

de manera precisa este sistema, se activó el efecto SOC para todos los cálculos mostrados en el presente trabajo de tesis.

De la Tabla 6.1 se observa mayor estabilidad para la configuración antiferromagnética T1; mientras tanto, las configuraciones FiM, FM y NM presentaron mayores energías con diferencias de 0.15 eV, 0.73 eV y 1.17 eV, respectivamente. Para la configuración T1, la estructura magnética y cristalina se mantuvo después de la relajación. La optimización resultó en un parámetro de red  $a = 3.70 \text{ \AA}$ , en buen acuerdo con el valor experimental a temperatura ambiente de  $3.77 \text{ \AA}$  [5]. Adicionalmente, los momentos magnéticos de manganeso optimizados presentaron una magnitud de  $2.66\mu_B$ , en buen acuerdo con valores reportados de  $2.62 \mu_B$  [18]. Se utilizaron estos parámetros relajados como punto de partida para los siguientes cálculos de superficies y heteroestructuras.

## 6.2. Superficie de $\text{IrMn}_3$

### 6.2.1. Estabilidad Termodinámica

Por simetría, la configuración magnética T1 para el  $\text{IrMn}_3$  en bulto tiene ocho configuraciones magnéticas equivalentes que proveen el estado base; sin embargo, cuando se genera una superficie esta simetría se rompe. Tomando en cuenta este factor, se propusieron cuatro configuraciones magnéticas para la superficie de  $\text{L1}_2\text{-IrMn}_3$ , etiquetadas b1, b2, b3 y b4. Estas configuraciones de espín tienen diferentes momentos magnéticos en la superficie (ver Figura 6.1). Debido a la naturaleza compleja del alineamiento T1, las diferentes configuraciones magnéticas en la superficie tienen un impacto en la estabilidad del sistema. Por lo tanto, para encontrar el estado base de la superficie de  $\text{IrMn}_3$ , se debe encontrar el arreglo magnético que minimiza la energía del sistema. Por otro lado, para el arreglo atómico, se propusieron dos superficies limpias ( $\text{IrMn}$  y  $\text{MnMn}$ ) y dos superficies con defectos (sustitución Ir/Fe y vacancia de Ir en la superficie). Las estructuras limpias fueron analizadas en las cuatro configuraciones magnéticas, mientras que las estructuras con defectos fueron analizadas únicamente en configuración b2; por lo tanto, un total de 10 estructu-

ras propuestas fueron comparadas. Los arreglos atómicos y configuraciones magnéticas se presentan en la Figura 6.1

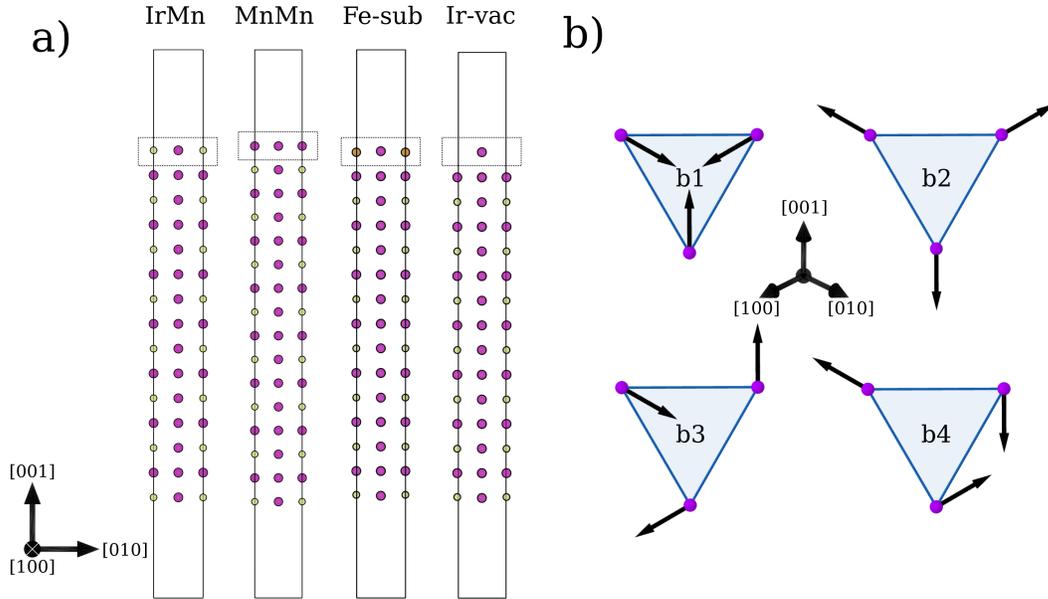


Figura 6.1: Superficies generadas de  $L1_2$ - $\text{IrMn}_3$ . Los átomos de Ir, Mn y Fe están representados en color amarillo, morado y anaranjado, respectivamente. a) Terminaciones IrMn, MnMn, sustitución de Ir por Fe y vacancia de Ir. b) Cuatro estructuras magnéticas propuestas de tipo T1, vistas desde el plano (111). Las flechas en los átomos de Mn representan la orientación de momentos magnéticos. Los átomos de Ir no aportan a la magnetización del sistema.

La estequiometría para las diferentes configuraciones atómicas difiere, de manera que es imposible la comparación directa de sus energías totales. Por lo tanto, la energía total de las diez estructuras se evaluó con un formalismo de energía de formación de superficies (EFS) basado en trabajos previos de Guerrero-Sanchez, *et. al.* [41] y adaptado para el caso de  $\text{IrMn}_3$  (Apéndice A1). Este formalismo permite comparar la EFS de cada configuración a través de un diagrama de estabilidad, el cual depende del potencial químico ( $\mu$ ) de las especies involucradas. El diagrama de estabilidad se presenta en la Figura 6.2. La variable  $\Delta\mu_{\text{IrMn}_3}$  está definida como  $3\mu_{\text{Mn}} - \mu_{\text{Ir}}$ , y los límites en el eje de las abscisas corresponden a condiciones de crecimiento ricas en Ir y pobres en Mn ( $-\Delta H_f$ ) y condiciones pobres en Ir y ricas en Mn ( $\Delta H_f$ ). El rango de potenciales químicos está definido de tal manera que se evita la formación de fases no deseadas.

Los resultados del análisis de EFS indican que hay tres terminaciones estructurales que minimizan la energía del sistema: IrMn-b2, MnMn-b1 y MnMn-b2. Debido al acomodo atómico y la periodicidad del sistema, las estructuras MnMn-b1 y MnMn-b2 son equivalentes, por lo tanto, se encuentran degeneradas en energía. A lo largo del trabajo, se hará referencia a estas estructuras equivalentes con la etiqueta (MnMn-b1/b2). Por otro lado, las terminaciones IrMn-b1 e IrMn-b2 no son equivalentes y, aunque tienen una diferencia pequeña de energía, sólo una de ellas (IrMn-b2) minimiza la energía del sistema. Este resultado indica que el sistema tiene una preferencia hacia acomodar sus espines superficiales en las estructuras magnéticas b1 y b2.

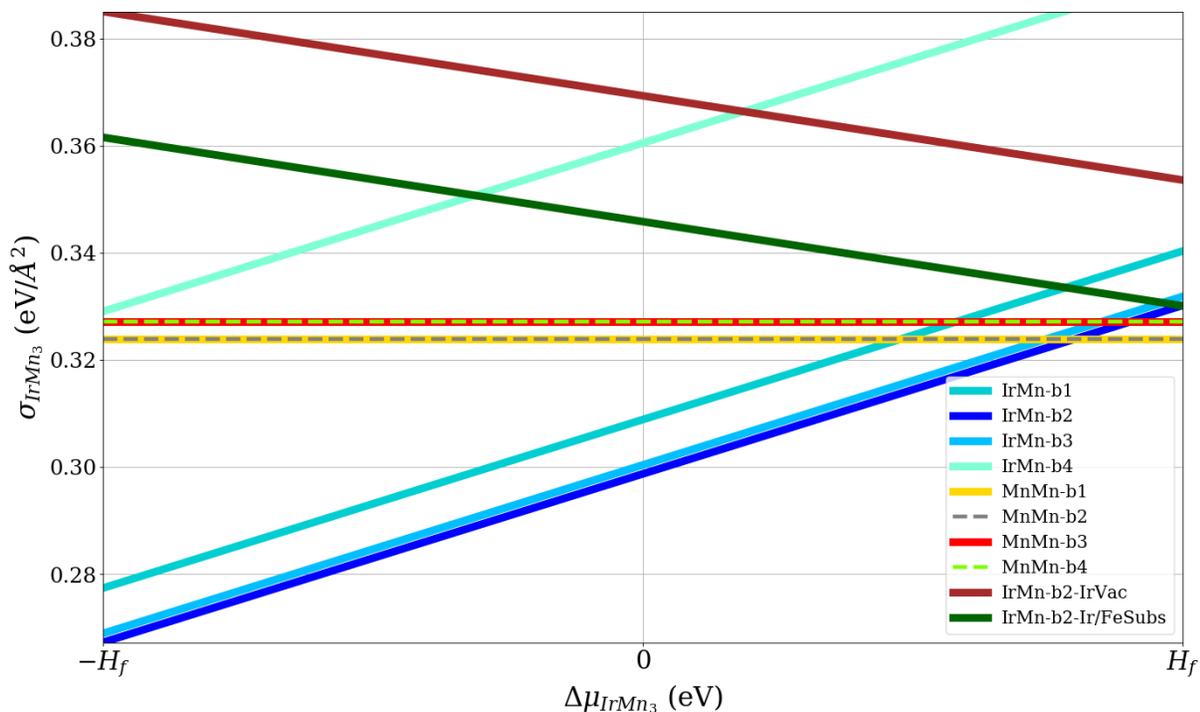


Figura 6.2: Análisis de energías de formación de superficie ( $\sigma_{IrMn_3}$ ) para IrMn<sub>3</sub>. El eje de las abscisas se trasladó de manera que el cero queda definido como  $3\mu_{Mn} - \mu_{Ir}$ . A la izquierda se grafican condiciones de crecimiento ricas en Ir ( $\Delta\mu_{IrMn_3} = 3\mu_{Mn} - \mu_{Ir} - \Delta H_f$ ), mientras que a la derecha se grafica el sistema en condiciones ricas en Mn ( $\Delta\mu_{IrMn_3} = 3\mu_{Mn} - \mu_{Ir} + \Delta H_f$ ).

La síntesis de la terminación IrMn-b2 es favorecida en un amplio rango de condiciones de crecimiento, mientras que se favorece la formación de la terminación MnMn-b1/b2 en un rango limitado de condiciones de síntesis (ricas en Mn). Ninguna de las estructuras con defectos mostró alta estabilidad en la superficie. Con estos resultados se comprueba

que hay dos terminaciones limpias de  $L1_2$ - $\text{IrMn}_3$  ( $\text{IrMn-b2}$ ,  $\text{MnMn-b1/b2}$ ) que pueden ser sintetizadas con alta estabilidad, y la obtención de una u otra puede ser mediada a través de las condiciones de crecimiento. Experimentalmente, se ha comprobado [17] que las capas terminales de  $\text{IrMn}_3$  alternan entre las terminaciones  $\text{IrMn}$  y  $\text{MnMn}$  cuando se crece epitaxialmente  $\text{IrMn}_3$  acoplado con hierro BCC. Por tanto, los resultados teóricos obtenidos están en buen acuerdo con los resultados experimentales.

### 6.2.2. Descripción Estructural

A continuación, se muestra la estructura cristalina (Figura 6.3) y distancias interatómicas (Tabla 6.2) del  $\text{IrMn}_3$  con terminaciones  $\text{IrMn}$  y  $\text{MnMn}$ . Los átomos a describir están señalados numéricamente en la Figura 6.3.

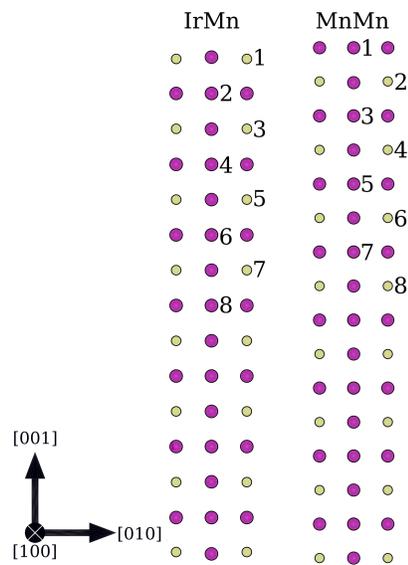


Figura 6.3: Estructura cristalina de  $L1_2$ - $\text{IrMn}_3$  con terminaciones  $\text{IrMn-b2}$  y  $\text{MnMn-b2}$ , los átomos a discutir están enumerados 1-8.

Los resultados de la Tabla 6.2 indican que —para ambas terminaciones— hay una ligera variación entre la distancia de los átomos en la superficie y los átomos al interior del material. En la terminación  $\text{IrMn}$ , esta diferencia es de  $\sim 0.03 \text{ \AA}$ , mientras que en la terminación  $\text{MnMn}$  es de  $\sim 0.01 \text{ \AA}$ . La diferencia en parámetros estructurales sugiere que los átomos de la superficie sufren una ligera compresión. Esta compresión surge debido al reducido número de coordinación de los átomos superficiales. En otras palabras, las

fuerzas y momentos magnéticos son distintos en la superficie respecto a los del interior del material, y llevan a una distorsión en el espaciamento de las capas superficiales.

Tabla 6.2: Distancia entre átomos seleccionados de  $L1_2$ -IrMn<sub>3</sub> con terminaciones IrMn-b2 y MnMn-b2.

Átomos	Dist. Interatómica (Å)	
	<i>IrMn</i>	<i>MnMn</i>
1-2	2.59	2.60
2-3	2.62	2.63
3-4	2.63	2.61
4-5	2.61	2.62
5-6	2.62	2.61
6-7	2.61	2.61
7-8	2.62	2.61

### 6.2.3. Descripción Magnética

En la Figura 6.4 se presenta la estructura magnética de las dos superficies termodinámicamente más estables. Como se puede observar, las superficies optimizadas no pierden su alineación antiferromagnética de tipo T1 hacia el interior del material; sin embargo, cerca de la superficie hay una modificación en las magnitudes y ángulos de sus momentos magnéticos.

En la terminación IrMn-b2 optimizada (Figura 6.4a), se observa un aumento en la magnitud de los momentos magnéticos superficiales y hay un ligero cambio ( $\sim 1.2^\circ$ ) en la alineación del átomo 1 respecto a los átomos del interior. Por otro lado, los momentos magnéticos de la terminación MnMn-b2 optimizada (Figura 6.4b) presentan un aumento en magnitud y además una reorientación de los momentos magnéticos superficiales. En los átomos superficiales de la terminación MnMn-b2, la componente de los momentos magnéticos en dirección [001] disminuye, mientras que las componentes [100] y [010] aumentan. La diferencia entre el ángulo del átomo 1 respecto a los del interior del material es de  $\sim 23^\circ$ . Este comportamiento se observa claramente en la Tabla 6.3, donde se presentan los momentos magnéticos de las dos estructuras optimizadas. Los átomos a describir están señalados numéricamente en la Figura 6.4.

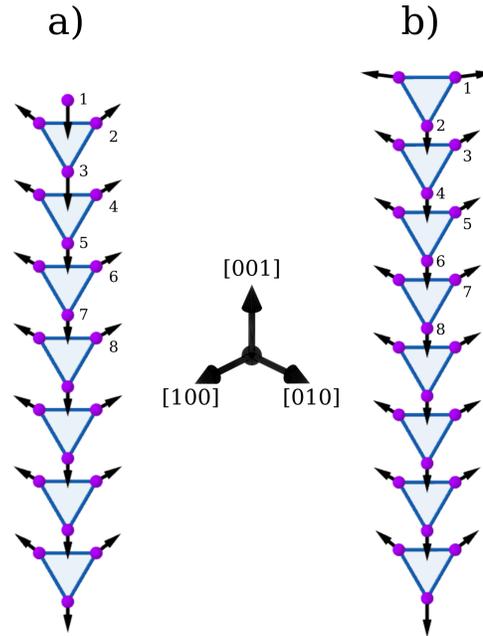


Figura 6.4: Estructura magnética de las superficies de  $L1_2$ - $\text{IrMn}_3$  más estables. a) Terminación IrMn optimizada. b) Terminación MnMn optimizada. Se graficaron únicamente los átomos de Mn pues los átomos de Ir no aportan a la magnetización del sistema.

Tabla 6.3: Momentos magnéticos de las superficies energéticamente más estables.

Átomo	Momentos Magnéticos ( $\mu_B$ )							
	IrMn-b2				MnMn-b2			
	$[100]$	$[010]$	$[001]$	<i>Magnitud</i>	$[100]$	$[010]$	$[001]$	<i>Magnitud</i>
1	1.33	1.33	-2.94	3.49	-2.50	2.22	0.35	3.40
2	-2.20	0.86	1.44	2.76	1.01	1.01	-2.17	2.60
3	1.34	1.34	-2.93	3.49	-2.08	1.05	1.08	2.57
4	-2.11	1.05	1.10	2.61	1.04	1.03	-2.20	2.64
5	1.06	1.06	-2.27	2.72	-2.11	1.05	1.09	2.60
6	-2.14	1.10	1.06	2.63	1.04	1.04	-2.16	2.61
7	1.03	1.03	-2.17	2.61	-2.14	1.08	1.07	2.62
8	-2.14	1.08	1.08	2.63	1.05	1.05	-2.16	2.62

El comportamiento magnético en la superficie se debe a que los átomos superficiales tienen un menor número de coordinación, es decir, menor cantidad de vecinos inmediatos. Ésto induce un cambio en las fuerzas de los átomos de la superficie con respecto a las fuerzas dentro del material. Por consiguiente, la estructura tiende a modificar sus momentos magnéticos para estabilizarse en presencia de estas fuerzas. En general, se observó un aumento de magnitud y un cambio de dirección en los momentos magnéticos superficiales.

### 6.3. Heteroestructura de $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$

El sistema  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$  ha sido obtenido experimentalmente a través de crecimiento epitaxial por haces moleculares, y sus propiedades de anisotropía de intercambio fueron investigadas con magnetometría de muestra vibracional. [17] Sin embargo, es imposible determinar experimentalmente el acoplamiento magnético exacto de cada átomo en la interfase. En esta sección, se obtuvieron las configuraciones más estables de la heteroestructura. Posteriormente, se describió y analizó el arreglo atómico y acoplamiento magnético de cada átomo en la interfase. Los resultados no sólo replican los datos experimentales, sino que se lograron determinar tendencias generales del sistema que proveen un posible mecanismo que describe la anisotropía de intercambio en interfases con magnetismo no-colineal/colineal. Además, se encontró una dependencia entre la anisotropía de intercambio y la cantidad de interacciones Mn-Fe en la interfase.

#### 6.3.1. Estabilidad Termodinámica

Tras haber obtenido y caracterizado las superficies energéticamente favorables de  $\text{IrMn}_3$ , se analizó la estabilidad termodinámica de cuatro de estas estructuras al acoplarlas con una superficie de Fe BCC magnetizada en dirección  $[00-1]$ . Este análisis se realizó a través del formalismo de energías de formación de interfases basado en el trabajo de Liu, *et. al* [42] y adaptándolo para la heteroestructura de  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$  (ver Apéndice B). Se evaluó la energía total de las heteroestructuras con las siguientes terminaciones: IrMn-b2 limpia, MnMn-b2 limpia, IrMn-b2 con sustitución de Ir/Fe e IrMn-b2 con vacancias de Ir. Los resultados se presentan en la Figura 6.5.

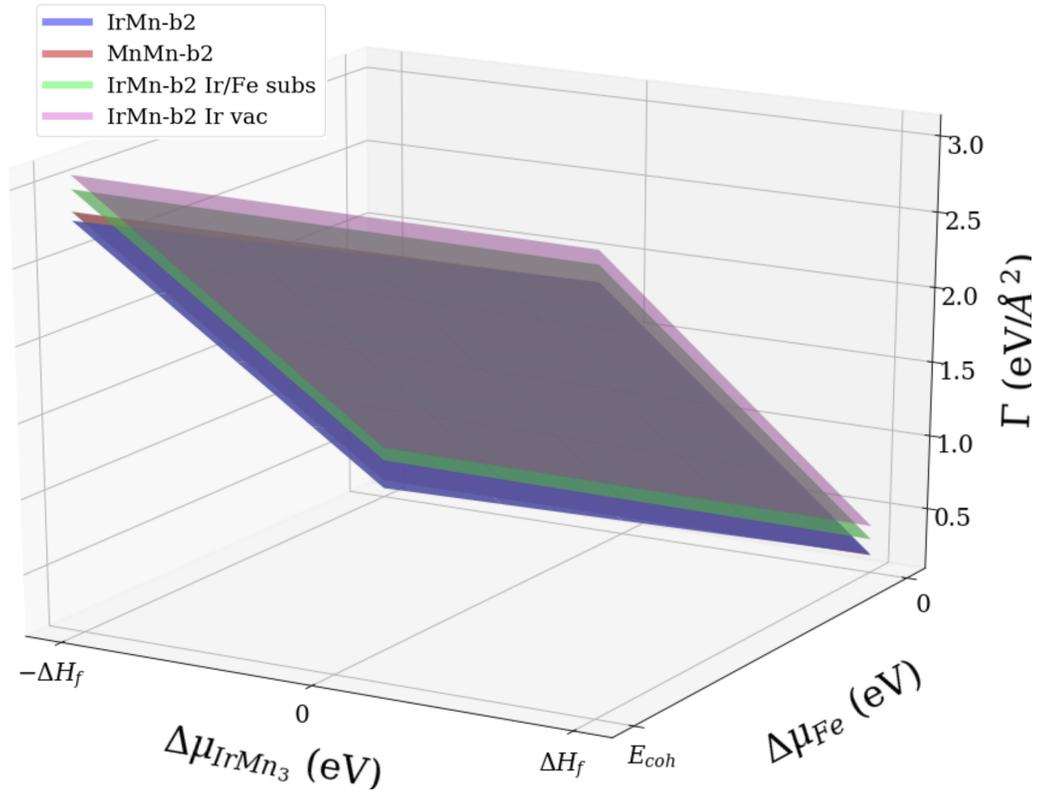


Figura 6.5: Planos resultantes del análisis de energía de formación de interfase para la heteroestructura  $L1_2\text{-IrMn}_3/\text{Fe}$ . El eje  $\Delta\mu_{\text{IrMn}_3}$  está definido desde condiciones condiciones ricas en Ir y pobres en Mn ( $-\Delta H_f$ ), hasta condiciones ricas en Mn y pobres en Ir ( $\Delta H_f$ ). El eje  $\Delta\mu_{\text{Fe}}$  está definido desde condiciones ricas en Fe (cero), hasta condiciones pobres en Fe ( $-E_{\text{coh}}$ ).

Las diferencias energéticas son sutiles; por lo tanto, se generaron proyecciones 2D de los planos de estabilidad para mejor visualización de las energías de formación de interfase. Las proyecciones se presentan en la Figura 6.6.

Las Figuras 6.6a y 6.6b muestran las líneas de energía de formación de interfase en condiciones ricas en Fe y pobres en Fe, respectivamente. Aquí se observa que, en la mayor parte de las condiciones de síntesis, el sistema IrMn-b2 tiene mayor estabilidad. La excepción es cerca del límite de condiciones ricas en Mn, donde el sistema con terminación MnMn-b2 minimiza la energía. Además, se observa que la diferencia de energía entre las terminaciones estables es muy pequeña, lo cual indica que es probable la formación de ambas terminaciones de interfase: IrMn y MnMn. Este resultado explica los datos experimentales de Kohn, *et. al.* [17], quienes sintetizaron bicapas epitaxiales de  $L1_2$ -IrMn<sub>3</sub>/Fe de alta calidad y consistentemente encontraron las capas terminales IrMn y MnMn alternantes en la misma muestra y sin control sobre la terminación de interfase.

Las Figuras 6.6c y 6.6d muestran las líneas de energía de formación de interfase en condiciones ricas en Ir/pobres en Mn y ricas en Mn/pobres en Ir, respectivamente. Se observa que las interfases presentan mayor estabilidad en condiciones ricas en Fe ( $\Delta\mu_{Fe} = 0$ ). Además, las estructuras de interfase con sustituciones de Fe y vacancias de Ir son las menos favorables para la heteroestructura de IrMn<sub>3</sub>/Fe. La baja estabilidad de la estructura con sustituciones de hierro está en buen acuerdo con el trabajo experimental de Kohn, *et. al.* [17], quienes observaron una difusión de átomos insignificante entre las capas de IrMn<sub>3</sub> y Fe cerca de la interfase.

La Figura 6.6e es una proyección de los planos 3D sobre el eje x-y. A pesar de que se graficaron cuatro planos 3D, este diagrama de estabilidad 2D permite visualizar exclusivamente los planos más estables. A través del diagrama, se pueden analizar las condiciones de crecimiento necesarias para sintetizar las diferentes terminaciones, y los rangos donde es más probable su síntesis. Se observa que las terminaciones de interfase IrMn y MnMn son las únicas que minimizan la energía de formación. La interfase IrMn es estable en un amplio rango de potenciales químicos incluyendo condiciones ricas en Ir/pobres en Mn y condiciones moderadas de Ir y Mn, y a lo largo de todas las condiciones de crecimiento de Fe. Por otro lado, la interfase MnMn presenta alta estabilidad en un rango angosto de

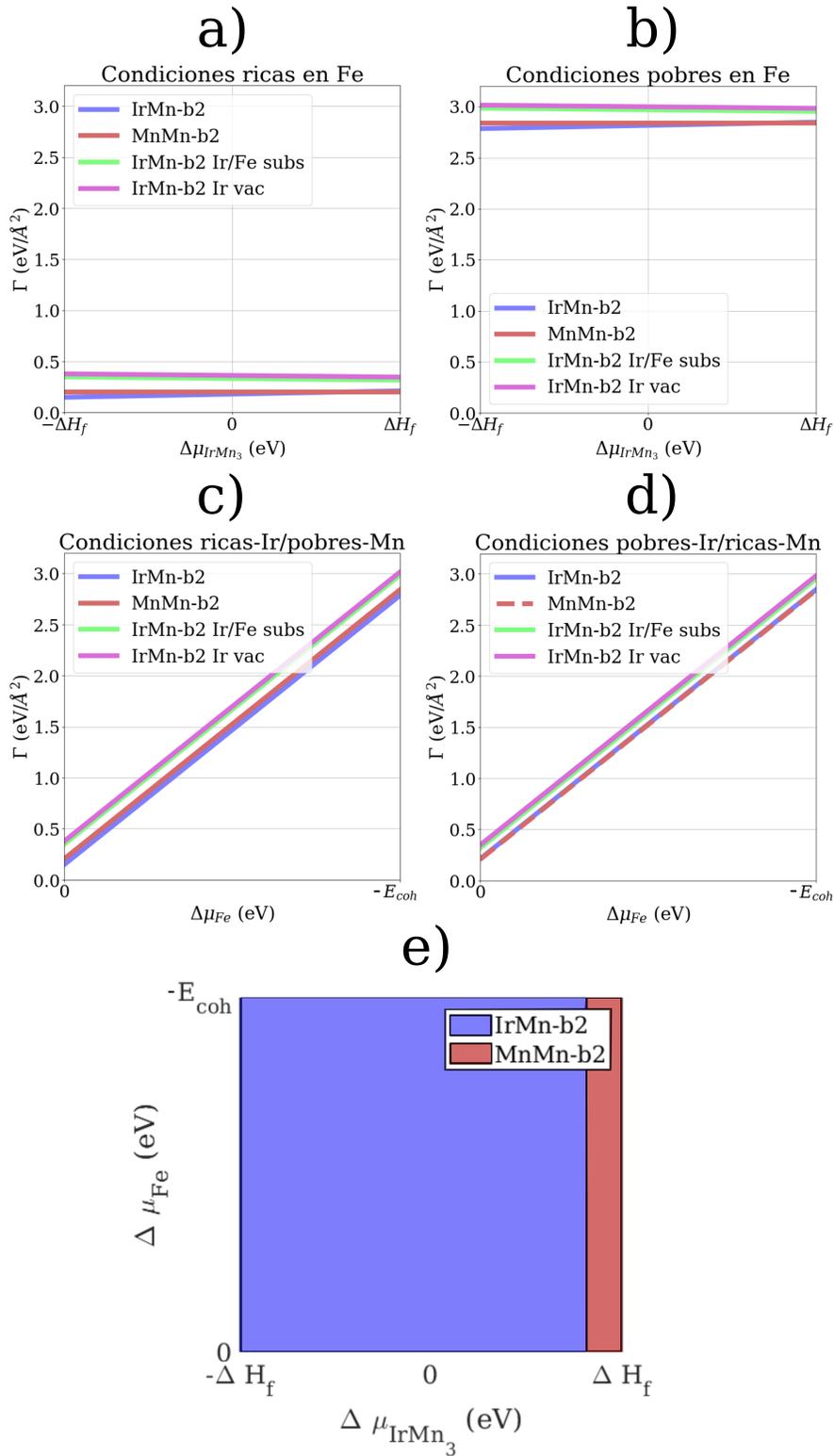


Figura 6.6: Proyecciones del análisis de energías de formación de interfase para el sistema IrMn<sub>3</sub>/Fe. a-d) Proyecciones 2D de los planos 3D a diferentes condiciones de crecimiento. e) Proyección sobre el eje x-y (diagrama de estabilidad).

condiciones de crecimiento, cerca del límite derecho, con condiciones ricas en Mn y pobres en Ir. Por lo tanto, es más probable sintetizar la terminación IrMn en condiciones ricas en Ir, mientras que las condiciones ricas en Mn permiten formar la terminación MnMn. Este crecimiento selectivo puede ser utilizado para controlar la capa terminal de la interfase, lo cual permite acceder a propiedades específicas en este material.

Con este análisis se identificó que las dos configuraciones más favorables en la heteroestructura  $L1_2$ -IrMn<sub>3</sub>/Fe son la terminada en IrMn para un amplio rango de condiciones de síntesis, y la terminada en MnMn para un rango limitado de potenciales químicos, con condiciones ricas en Mn y pobres en Ir. Además, se identificó que tener condiciones de crecimiento ricas en hierro es un factor crítico para la formación de la interfase. Finalmente, se observó que las estructuras con defectos son energéticamente desfavorables comparadas con las terminaciones limpias de IrMn y MnMn. Los resultados concuerdan con observaciones experimentales de la heteroestructura.

### 6.3.2. Descripción Estructural

Con el análisis de energías de formación de interfase, se encontraron dos modelos estables de la heteroestructura en diferentes condiciones de crecimiento, éstos se muestran en la Figura 6.7a. Los parámetros estructurales se obtuvieron a través de una optimización completa de las posiciones atómicas y momentos magnéticos. Los átomos de interés están numerados en la figura, y sus distancias de enlace se presentan en la Tabla 6.4.

Para la terminación IrMn, se observa una elongación la estructura en los átomos 1-3, seguida de una distancia interatómica de 2.45 Å en el interior del bloque de Fe y una distancia ligeramente elongada de 2.46 Å en las capas adyacentes a la interfase (átomos 6-7). Las distancias interatómicas del bloque de Fe en la heteroestructura son consistentes con la superficie de Fe por sí sola, la cual presenta distancias de 2.44-2.45 Å en el interior del material. Para esta terminación, hay dos tipos de enlaces en la interfase: Fe-Mn e Ir-Mn, los cuales corresponden a las distancias 7-8a y 7-8b, respectivamente. Los enlaces de la interfase tienen una distancia intermedia entre los enlaces Fe-Fe e Ir-Mn; por lo tanto, se presenta una transición estructural suave entre el bloque de Fe y el bloque de IrMn<sub>3</sub>.

Después de la interfase, los átomos 8-14 preservan la estructura en bulto de  $L1_2$ - $IrMn_3$ , con una ligera elongación de 0.01 Å.

De manera similar, las primeras capas (átomos 1-2) de la terminación MnMn presentan una elongación, seguida de una distancia interatómica de 2.45 Å en el interior del bloque de Fe. En este caso, hay mayor desorden alrededor de la interfase: en las capas 5-6 las distancias Fe-Fe presentan una elongación (2.56 Å) y las capas 6-7 sufren una contracción (2.53 Å), seguida inmediatamente por la interfase la cual presenta una distancia Fe-Mn de 2.50 Å. Nuevamente, la distancia de la interfase es un intermedio entre las distancias Fe-Fe e Ir-Mn, lo cual resulta en una transición suave entre los dos bloques. Finalmente, las distancias interatómicas en la región interna del bloque de  $IrMn_3$  son consistentes con la estructura en bulto.

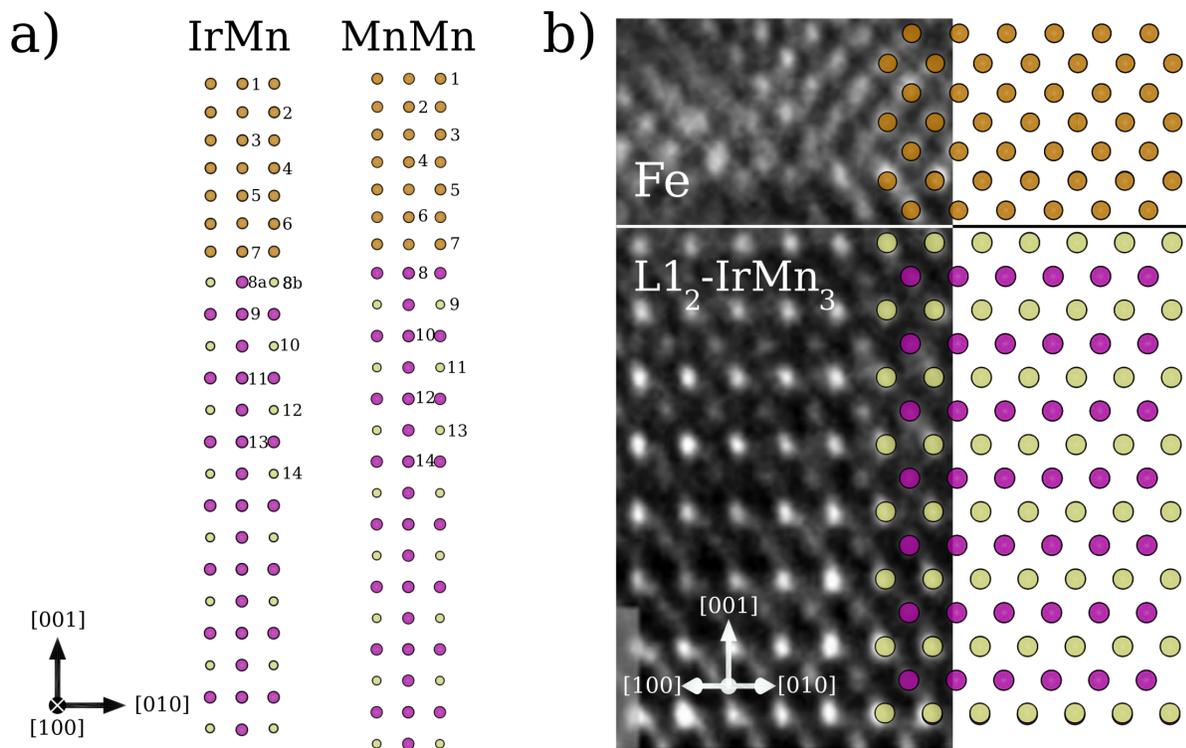


Figura 6.7: Modelos estables de la heteroestructura  $IrMn_3/Fe$ . a) Estructuras con terminación IrMn y MnMn. Los átomos de interés están numerados 1-14 en cada estructura. b) Comparación entre la estructural terminal IrMn y datos de HR-TEM. La microscopía experimental fue obtenida y proporcionada por el prof. Amit Kohn y se presenta en la publicación de la referencia [17]. Los ejes representan las direcciones [100], [010] y [001] de la estructura cristalina de  $IrMn_3$ , que son equivalentes a las direcciones [1-10], [110] y [001] de la estructura cristalina de Fe.

Una observación interesante es que las distancias interatómicas en los planos a-b cerca de la interfase son de 2.71 Å, tanto para el bloque de Fe como para el bloque de IrMn<sub>3</sub>. Esto permite una transición consistente entre las dos estructuras, contribuyendo a la alta estabilidad de las terminaciones IrMn y MnMn. Este es un punto clave, el cual se vuelve aparente en la Figura 6.7b, donde se muestra una comparación entre la estructura computacional optimizada (terminación IrMn) y una microscopía HR-TEM de la bicapa L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub>/Fe. Los cálculos realizados reproducen exitosamente los datos experimentales de la interfase. Ambas estructuras (teórica y experimental) muestran una transición uniforme entre los bloques de IrMn<sub>3</sub> y Fe, así como una buena concordancia en los parámetros de red del plano a-b alrededor de la interfase. Esto comprueba la validez de los cálculos realizados para predecir la heteroestructura L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub>/Fe.

Tabla 6.4: Parámetros de red optimizados para las dos terminaciones estables de la interfase IrMn<sub>3</sub>/Fe. Los átomos a describir se presentan en la Figura 6.7

Terminación IrMn-b2		Terminación MnMn-b2	
Átomos enlazantes	Distancia (Å)	Átomos enlazantes	Distancia (Å)
1-2	2.48	1-2	2.48
2-3	2.46	2-3	2.45
3-4	2.45	3-4	2.45
4-5	2.45	4-5	2.44
5-6	2.46	5-6	2.46
6-7	2.46	6-7	2.43
7-8a	2.56	7-8	2.50
7-8b	2.57		
8-9	2.62	8-9	2.60
9-10	2.61	9-10	2.61
10-11	2.62	10-11	2.60
11-12	2.62	11-12	2.61
12-13	2.62	12-13	2.60
13-14	2.62	13-14	2.61

### 6.3.3. Propiedades Magnéticas

En esta última subsección, se analizan las propiedades magnéticas del sistema IrMn<sub>3</sub>/Fe. Primero, se investigaron las propiedades de anisotropía de intercambio para las dos configuraciones más estables. Se siguió una metodología comparativa propuesta por Dong,

et. al. [43] para medir teóricamente la anisotropía de intercambio en la heteroestructura. En este análisis, se calcularon las energías totales para diferentes magnetizaciones de la heteroestructura a través de cálculos de autoconsistencia (SCF). Se designó la estructura magnética b2 para el bloque de  $\text{IrMn}_3$  y esta configuración se mantuvo constante en todos los cálculos; por otro lado, se varió la magnetización del bloque de hierro. Primero, se colocó el bloque de hierro en tres magnetizaciones iniciales en direcciones:  $\text{Fe}[100]$ ,  $\text{Fe}[001]$  y  $\text{Fe}[110]$ . Posteriormente, estas magnetizaciones se giraron  $180^\circ$ , es decir, en las direcciones  $\text{Fe}[-100]$ ,  $\text{Fe}[00-1]$  y  $\text{Fe}[-1-10]$  y se corrieron cálculos SCF con los mismos parámetros computacionales que en los cálculos previos. Las energías totales fueron analizadas a través de una comparación de pares con espines en direcciones opuestas, como se muestra en la Tabla 6.5. La diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre dichos pares permite investigar la AI intrínseca del sistema, donde mayor  $\Delta E$  indica mayor anisotropía.

Tabla 6.5: Energías totales y diferencias energéticas para estructuras con espines opuestos de los cálculos SCF de la heteroestructura  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$ .

Dirección Magnéticos Fe	Terminación IrMn		Terminación MnMn	
	Energía Total (eV)	$\Delta E$ (meV)	Energía Total (eV)	$\Delta E$ (meV)
$\text{Fe}[100]$	-390.5321	29.2	-408.5506	93.2
$\text{Fe}[-100]$	-390.5613		-408.6438	
$\text{Fe}[001]$	-390.5767	18.5	-408.6998	85.0
$\text{Fe}[00-1]$	-390.5952		-408.6148	
$\text{Fe}[110]$	-390.5356		-408.5823	
$\text{Fe}[-1-10]$	-390.5535	17.9	-408.6550	72.7

En buen acuerdo con las medidas de histéresis experimentales del sistema  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$  [17], los resultados obtenidos indican que la AI es mayor al magnetizar en la dirección  $\text{Fe}[100]$  (eje fácil del hierro), comparada con la magnetización en dirección  $[110]$  (eje difícil menor del hierro). Además, surgió un valor intermedio de AI cuando se magnetizó el bloque de Fe en la dirección  $\text{Fe}[001]$ , el cual no ha sido investigado experimentalmente.

A través de los resultados mostrados en la Tabla 6.5, se observa que —en general— la terminación MnMn presenta mayores diferencias de energía; por lo tanto, mayor anisotropía de intercambio que la terminación IrMn. Estudios previos hechos por Szunyogh, *et. al.* demostraron que la anisotropía magnética de la heteroestructura  $\text{IrMn}_3/\text{Co}$  está fuertemente influenciada por interacciones Dzyaloshinskii-Moriya en la interfase. Aún más,

Yanes, *et. al.* descubrieron que las interacciones DM entre Mn y Co son contribuciones clave para la AI en la interfase. Como se mencionó previamente, en la heteroestructura IrMn<sub>3</sub>/Fe se observa mayor anisotropía de intercambio para la estructura MnMn, la cual tiene más átomos de Mn en la vecindad inmediata del bloque de hierro comparada con la terminación IrMn. Por lo tanto, se observa una relación directa entre la cantidad de interacciones Mn-Fe y la intensidad de la AI. Este descubrimiento podría llevar a sintonizar la anisotropía de intercambio a través del control de la estructura terminal, sin la necesidad de introducir defectos [44], cambiar el grosor de las capas [44, 45] o modificar la morfología de la muestra [46].

La anisotropía de intercambio toma lugar cuando se acopla un material FM y uno AF. Por lo tanto, es esencial caracterizar el magnetismo cerca de la junta entre los dos materiales. Experimentalmente, no hay métodos que hagan posible la medición directa de los momentos magnéticos en cada átomo de la interfase; sin embargo, esta información puede ser obtenida a través de simulaciones computacionales. Con el fin de comprender mejor el acoplamiento magnético complejo de estas estructuras de interfase, se graficaron los momentos magnéticos en la heteroestructura L1<sub>2</sub>-IrMn<sub>3</sub>/Fe. Además, se graficó la magnitud de los momentos magnéticos alrededor de la interfase. Como ejemplo, se muestran las terminaciones IrMn y MnMn con el bloque de Fe magnetizado inicialmente en las direcciones Fe[100] y Fe[-100] (ver Figura 6.8). Los datos de acoplamiento magnético para las demás magnetizaciones del hierro se proporcionan en las Figuras C.1 y C.2 del Apéndice C.

De la Figura 6.8a, se observa que el acoplamiento magnético cerca de la interfase tiene poca repercusión sobre la configuración AF T1 del IrMn<sub>3</sub>. Sin embargo, las primeras capas de Fe cerca de la interfase sufren una fuerte modificación. Esta modificación puede ser observada también en los momentos magnéticos cerca de la interfase (Figura 6.8b). Los momentos magnéticos del IrMn<sub>3</sub> presentan una magnitud de  $\sim 2.6\mu_B$  en la región interior del bloque, con un valor ligeramente menor cerca de la interfase. Por otro lado, las magnitudes de los espines en la capa de hierro están fuertemente influenciadas por el bloque de IrMn<sub>3</sub>, y presentan valores muy variables: desde  $\sim 1.75\mu_B$  cerca de la interfase, hasta  $\sim 2.8\mu_B$  en la superficie.

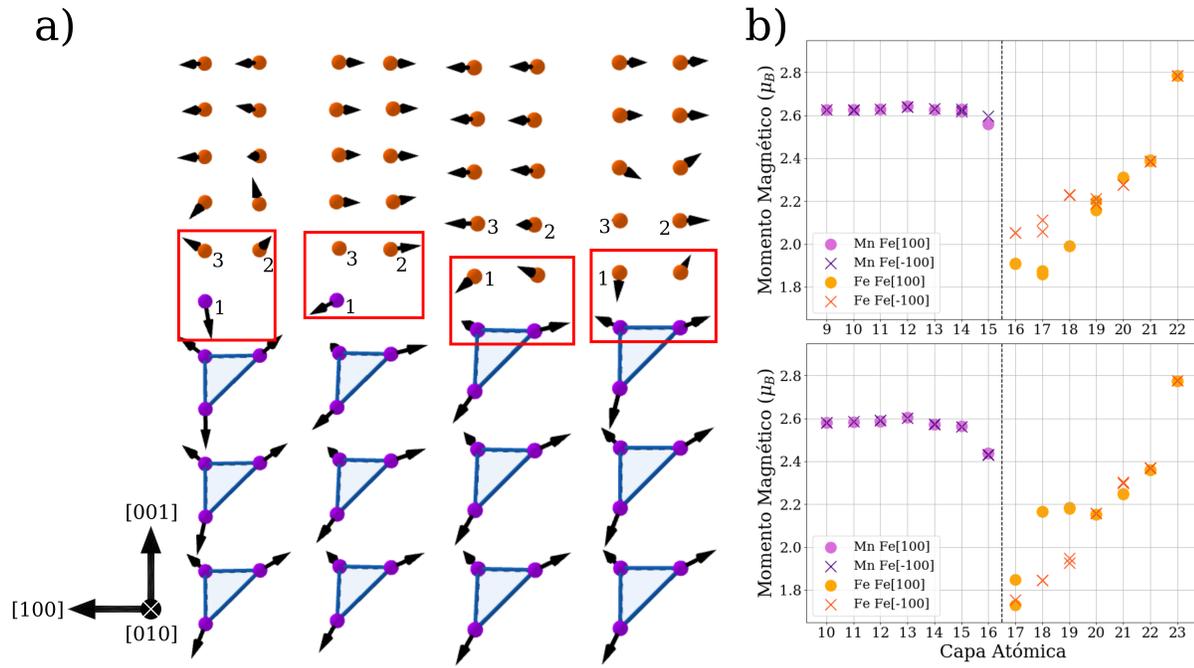


Figura 6.8: Acoplamiento magnético de la interfase  $L1_2$ -IrMn<sub>3</sub>/Fe con el bloque de Fe inicialmente magnetizado en las direcciones Fe[100] y Fe [-100]. a) De izquierda a derecha: terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[100], terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[-100], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[100], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[-100]. Los ejes representan las direcciones [100], [010] y [001] de la estructura cristalina de IrMn<sub>3</sub>, que son equivalentes a las direcciones [1-10], [110] y [001] de la estructura cristalina de Fe. Los átomos en la vecindad inmediata de la interfase están marcados por un rectángulo rojo. b) Momentos magnéticos para las terminaciones IrMn (superior) y MnMn (inferior) en cada capa atómica. La interfase se marca con una línea punteada.

Los momentos magnéticos de hierro cerca de la interfase tienden a alinearse de forma que se oponen a los momentos magnéticos de  $\text{IrMn}_3$ ; por lo que, en general, se mantiene el orden AF en la junta. En algunas configuraciones, los momentos de Fe imitan la estructura antiferromagnética triangular T1. Con el fin de analizar más a fondo el acoplamiento magnético en la interfase, se cuantificó la cantidad de desviación entre los momentos magnéticos de Fe en la interfase y la estructura magnética T1 del bulto. Para la terminación IrMn se seleccionó un átomo de Mn y dos átomos de Fe alrededor de la interfase. Por otro lado, para la terminación MnMn se seleccionaron tres átomos de hierro justo por encima de la interfase. Los átomos de interés se marcan numéricamente del 1 al 3 en la Figura 6.8a. Posteriormente, se promediaron los valores de desviación de los tres átomos en cada configuración para obtener la diferencia angular media (DAM). Aquí, una menor DAM indica mejor empate con la estructura magnética T1. Los valores de DAM para todas las configuraciones se muestran en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6: Diferencia angular media entre la estructura magnética T1 en bulto y los momentos de  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$  cerca de la interfase.

Magnetización Inicial de Fe	Diferencia Angular Media	
	IrMn termination	MnMn termination
Fe[100]	0.66	1.27
Fe[-100]	0.52	0.46
Fe[001]	1.00	0.45
Fe[00-1]	0.30	0.84
Fe[110]	0.75	0.70
Fe[-1-10]	0.61	0.59

Las diferencias angulares medias de la magnetización Fe[100] son 0.66 y 1.27 para las terminaciones IrMn y MnMn, respectivamente. En comparación, las DAMs de la magnetización Fe[-100] son 0.52 y 0.46 para las terminaciones IrMn y MnMn, respectivamente. Estos valores indican que las heteroestructuras con magnetización Fe[-100] presentan mejor empate con la estructura T1. Asimismo, de la Tabla 6.5, se observa que la magnetización Fe[-100] presenta mayor estabilidad que la magnetización Fe[100]. De hecho, se encuentra una tendencia general para este sistema, donde el orden AF está directamente relacionado a la estabilidad de la heteroestructura, i.e., las estructuras donde los átomos de Fe empatan

mejor con el orden AF T1 cerca de la interfase son más estables que su configuración con espín invertido.

Debido a la naturaleza no-colineal del sistema  $\text{IrMn}_3$ , al magnetizar el bloque de hierro en direcciones opuestas siempre hay una discrepancia en el orden AF en la interfase. Esto lleva a una diferencia de energía entre las dos magnetizaciones, donde una presenta mayor estabilidad que la otra; por lo tanto, este es un posible mecanismo para la AI en sistemas no-colineales. Más aún, los resultados obtenidos sobre la relación entre orden AF y estabilidad están en buen acuerdo con resultados previos en heteroestructuras con anisotropía de intercambio que contienen Mn [47, 48], donde se demostró que las configuraciones más estables presentan acoplamiento antiferromagnético en la interfase.

# Capítulo 7

## Conclusiones

En el presente trabajo, se presentó un análisis completo de la estabilidad, estructura y arreglo magnético de la superficie  $L1_2$ -IrMn<sub>3</sub> y la heteroestructura  $L1_2$ -IrMn<sub>3</sub>/Fe. Se encontró que el arreglo magnético más estable para la superficie e interfase es la estructura antiferromagnética T1-b2. Además, hay dos estructuras atómicas que minimizan la energía del sistema: IrMn en un amplio rango de potenciales químicos y MnMn en un rango limitado de condiciones de crecimiento, cerca del límite rico en Mn y pobre en Ir. Estructuralmente, se describieron las distancias de enlace de la superficie e interfase, y se replicaron exitosamente resultados experimentales sobre la formación de la interfase.

Se investigaron las propiedades de anisotropía de intercambio en la heteroestructura a través de un análisis comparativo, con el cual se encontró mayor intensidad de anisotropía de intercambio para la terminación MnMn comparada con la terminación IrMn. Ésto indica que las interacciones Mn-Fe en la interfase juegan un papel importante en la anisotropía de intercambio de este sistema. Además, se observó que la síntesis en condiciones ricas en Mn promueve la formación de la terminación MnMn, lo cual propicia mayor anisotropía de intercambio. Este resultado puede llevar a un nuevo método para sintonizar la anisotropía de intercambio a través del control de la estructura terminal. Finalmente, se describió el acoplamiento magnético complejo –previamente desconocido– de la heteroestructura IrMn<sub>3</sub>/Fe. Se descubrió una relación entre la estabilidad y el orden antiferromagnético en la interfase. Esta relación proporciona un posible mecanismo para la aparición de la

anisotropía de intercambio en sistemas magnéticos no-colineales. Dicho mecanismo está en buen acuerdo con resultados previos en heteroestructuras que involucran especies de Mn.

# Apéndice A

## Formalismo de Energía de Formación de Superficie

### A.1. Superficie de IrMn<sub>3</sub>

Debido a que la estequiometría de las superficies de IrMn<sub>3</sub> es diferente para cada terminación, no se puede comparar directamente la energía total de las estructuras. Por lo tanto, se propone el siguiente formalismo de energía de formación de superficies. Para el IrMn<sub>3</sub>, la energía de formación de superficie ( $\sigma_{IrMn_3}$ ) se puede expresar con tres componentes:

$$\sigma_{IrMn_3} = \frac{1}{A}(E_{IrMn_3}^{slab} - n_{Mn}\mu_{Mn} - n_{Ir}\mu_{Ir}) \quad (\text{A.1})$$

donde  $n_i$  y  $\mu_i$  son el número de átomos y el potencial químico para la  $i$ -ésima especie, respectivamente. Los potenciales químicos están relacionados con la movilidad de las partículas en un sistema. Cuando dos fases entran en contacto, si existe una diferencia de potenciales químicos, ocurre una transferencia de masa desde regiones con alto potencial químico hacia regiones con bajo potencial químico, y el equilibrio se logra cuando los potenciales químicos son iguales [49]. Además,  $A$  es el área de la superficie y  $E_{IrMn_3}^{slab}$  es la energía de la superficie obtenida directamente del cálculo DFT.

En este caso, se asume que el  $\text{IrMn}_3$  en bulto y las superficies de  $\text{IrMn}_3$  están en equilibrio. Esta suposición implica que el potencial químico del  $\text{IrMn}_3$  en bulto quede definido como:

$$\mu_{\text{IrMn}_3}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{Ir}} + 3\mu_{\text{Mn}} \quad (\text{A.2})$$

Además, se introduce una variable  $\Delta\mu_{\text{IrMn}_3}$  que permite analizar la energía de formación en diferentes condiciones de síntesis. En este caso, se define  $\Delta\mu_{\text{IrMn}_3}$  de manera que

$$\Delta\mu_{\text{IrMn}_3} = 3\mu_{\text{Mn}} - \mu_{\text{Ir}}. \quad (\text{A.3})$$

Con el fin de asegurar la estabilidad del  $\text{IrMn}_3$ , los potenciales químicos quedan acotados por ( $3\mu_{\text{Mn}} < 3\mu_{\text{Mn}}^{\text{bulk}}$ ) y ( $\mu_{\text{Ir}} < \mu_{\text{Ir}}^{\text{bulk}}$ ). Por otro lado, se debe tomar en cuenta la entalpía de formación del  $\text{IrMn}_3$  en bulto, que se puede escribir como:

$$\Delta H_f = \mu_{\text{Ir}}^{\text{bulk}} + 3\mu_{\text{Mn}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{IrMn}_3}^{\text{bulk}} \quad (\text{A.4})$$

Con los cálculos realizados, se encontraron los valores para  $\mu_{\text{Ir}}^{\text{bulk}} = -8.865$  eV,  $\mu_{\text{Mn}}^{\text{bulk}} = -9.013$  eV y  $\mu_{\text{IrMn}_3}^{\text{bulk}} = -37.195$  eV, por lo tanto  $\Delta H_f = 1.29$  eV.

Por otro lado, a partir de A.2 y A.3, se pueden redefinir las expresiones de  $\mu_{\text{Ir}}$  y  $\mu_{\text{Mn}}$  en términos de  $\Delta\mu_{\text{IrMn}_3}$ :

$$\mu_{\text{Ir}} = \frac{1}{2}(\mu_{\text{IrMn}_3}^{\text{bulk}} - \Delta\mu_{\text{IrMn}_3}) \quad (\text{A.5})$$

$$\mu_{\text{Mn}} = \frac{1}{6}(\mu_{\text{IrMn}_3}^{\text{bulk}} + \Delta\mu_{\text{IrMn}_3}) \quad (\text{A.6})$$

Estas definiciones se sustituyen en la ecuación A.1 y, al reordenar los términos, queda:

$$\sigma_{\text{IrMn}_3} = \frac{1}{A} \left\{ E_{\text{IrMn}_3}^{\text{slab}} - \frac{1}{2} \left( \frac{n_{\text{Mn}}}{3} + n_{\text{Ir}} \right) \mu_{\text{IrMn}_3}^{\text{bulk}} - \frac{1}{2} \left( \frac{n_{\text{Mn}}}{3} - n_{\text{Ir}} \right) \Delta\mu_{\text{IrMn}_3} - n_{\text{Fe}} \mu_{\text{Fe}} \right\} \quad (\text{A.7})$$

Esta forma de definir la energía de formación de superficie permite simplificar el problema que inicialmente era de tres dimensiones, a uno de dos dimensiones. El parámetro  $\Delta\mu_{IrMn_3}$  corresponde a las diferentes condiciones de síntesis y está acotado por la siguiente desigualdad:

$$-\Delta H_f \leq \Delta\mu_{IrMn_3} \leq \Delta H_f \quad (\text{A.8})$$

Así, se puede graficar la energía de formación de superficie desde condiciones ricas en Ir y pobres en Mn ( $3\mu_{Mn} - \mu_{Ir} - \Delta H_f$ ), hasta condiciones ricas en Mn y pobres en Ir ( $3\mu_{Mn} - \mu_{Ir} + \Delta H_f$ ).

## A.2. Superficie de Fe

Para poder evaluar la formación de la interfase  $\text{IrMn}_3/\text{Fe}$ , se requiere analizar el crecimiento en condiciones variables de hierro. Por lo tanto, se puede definir un formalismo similar al presentado en el apéndice A.1 para evaluar la formación de hierro en distintas condiciones de síntesis.

En la superficie de hierro se presenta únicamente una fase, de modo que la energía de formación de superficie para hierro se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$\sigma_{Fe} = \frac{1}{2A}(E_{Fe}^{slab} - n_{Fe}\Delta\mu_{Fe}) \quad (\text{A.9})$$

Donde  $A$  es el área de la superficie y el 2 viene de tener dos terminaciones idénticas (arriba y abajo) a tomar en cuenta.  $E_{Fe}^{slab}$  es la energía total de la superficie obtenida por DFT,  $n_{Fe}$  es el número de átomos de hierro definidos y  $\Delta\mu_{Fe}$  toma valores desde  $\mu_{Fe}$  (condiciones ricas en hierro), hasta  $\mu_{Fe} - E_{Fe}^{coh}$  (condiciones pobres en hierro).

El valor  $E_{Fe}^{coh}$  es la energía de cohesión del hierro, que corresponde a la diferencia entre la energía de un átomo del bulto y la energía de un átomo libre. La energía de cohesión calculada fue de 5.146 eV, que concuerda con los cálculos obtenidos por Stern ( $5.85 \pm 2.72$  eV). [50]

# Apéndice B

## Formalismo de Energía de Formación de Interfases

La energía total de la heteroestructura se puede dividir en los siguientes factores:

$$E_{IrMn_3/Fe}^{het} = (n_{Ir}\mu_{Ir} + n_{Mn}\mu_{Mn}) + n_{Fe}\mu_{Fe} + A\Gamma + A\sigma_{Fe} \quad (\text{B.1})$$

Donde  $A$  es el área del bloque,  $\Gamma$  es la energía de formación de la interfase,  $\sigma_{Fe}$  es la energía de formación de la estructura de hierro (ver apéndice A2) y los factores  $n_i$  y  $\mu_i$  son el número de átomos y potencial químico de cada especie en el bloque. Lo siguiente es introducir un factor  $\Delta E$  que relaciona la energía total de la heteroestructura con las energías de cada superficie por separado:

$$\Delta E = E_{IrMn_3/Fe}^{het} - (E_{IrMn_3} + E_{Fe}) \quad (\text{B.2})$$

Donde las energías totales de cada superficie están dadas por:

$$E_{IrMn_3} = n_{Ir}\mu_{Ir} + n_{Mn}\mu_{Mn} + A\sigma_{IrMn_3} \quad (\text{B.3})$$

y

$$E_{Fe} = n_{Fe}\mu_{Fe} + 2A\sigma_{Fe} \quad (\text{B.4})$$

Los términos  $\sigma_{IrMn_3}$  y  $\sigma_{Fe}$  se encuentran definidos en los apéndices A1 y A2. Cabe mencionar que el término  $A\sigma_{IrMn_3}$  en la ecuación B3 no se multiplica por dos, pues la superficie exterior de  $IrMn_3$  es constante para ambas terminaciones estructurales. Ésta es la misma razón por la cual no se toma en cuenta la superficie exterior en la ecuación B1.

A partir de las ecuaciones B1-B4, podemos expresar la energía de formación de interfase en términos de  $\Delta E$ :

$$\Gamma = \frac{\Delta E}{A} + \sigma_{IrMn_3} + \sigma_{Fe} \quad (B.5)$$

donde se puede variar el parámetro  $\Delta\mu_{IrMn_3}$  para condiciones ricas/pobres de Ir/Mn, y el parámetro  $\Delta\mu_{Fe}$  para condiciones ricas/pobres de Fe. El gráfico obtenido es un plano en tres dimensiones, donde los ejes  $x$  e  $y$  representan la variación de las condiciones de síntesis, es decir,  $\Delta\mu_{IrMn_3}$  y  $\Delta\mu_{Fe}$ , mientras que el eje  $z$  representa la energía de formación de la interfase.

# Apéndice C

## Propiedades Magnéticas de la Heteroestructura $L1_2$ -IrMn<sub>3</sub>/Fe

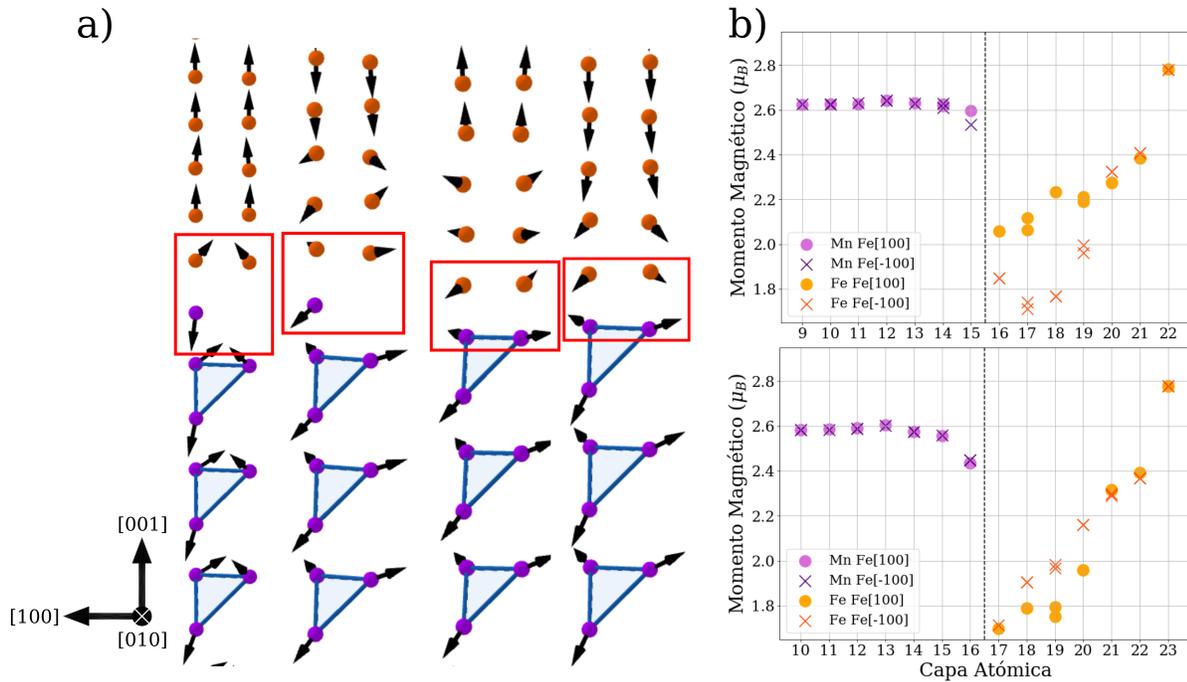


Figura C.1: Acoplamiento magnético de la interfase  $L1_2$ - $IrMn_3/Fe$  con el bloque de Fe inicialmente magnetizado en las direcciones Fe[001] y Fe [00-1]. a) De izquierda a derecha: terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[001], terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[00-1], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[001], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[00-1]. Los ejes representan las direcciones [100], [010] y [001] de la estructura cristalina de  $IrMn_3$ , que son equivalentes a las direcciones [1-10], [110] y [001] de la estructura cristalina de Fe. Los átomos en la vecindad inmediata de la interfase están marcados por un rectángulo rojo. b) Momentos magnéticos para las terminaciones IrMn (superior) y MnMn (inferior) en cada capa atómica. La interfase se marca con una línea punteada.

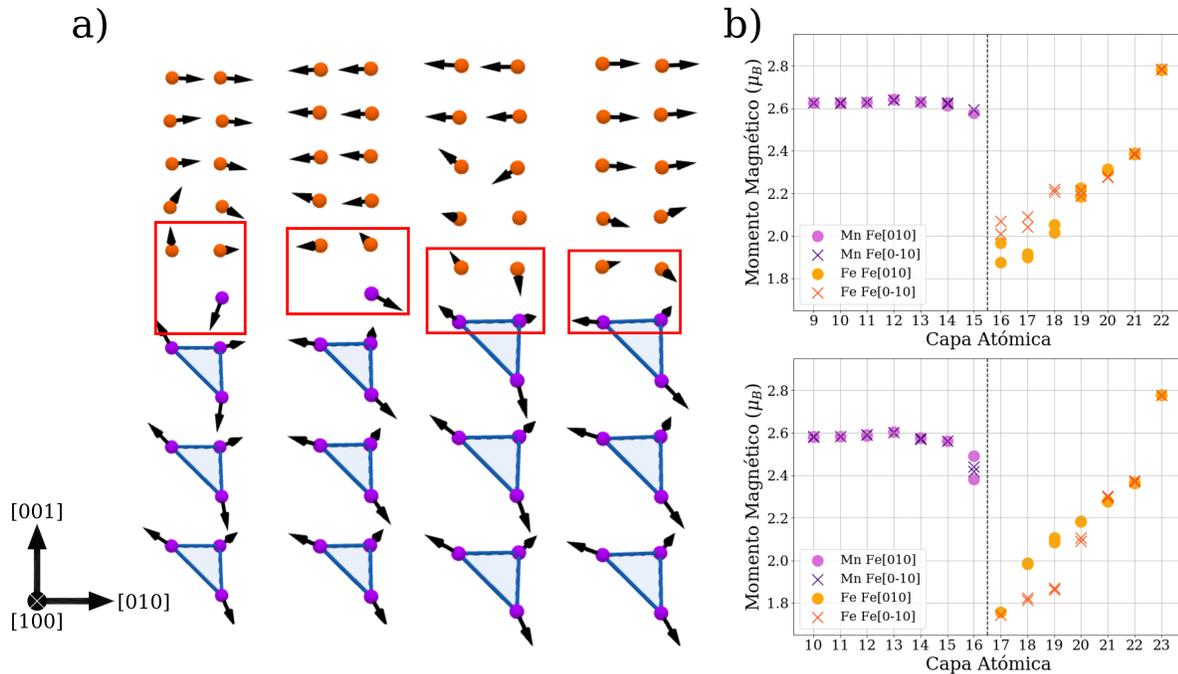


Figura C.2: Acoplamiento magnético de la interfase  $L1_2$ - $IrMn_3$ /Fe con el bloque de Fe inicialmente magnetizado en las direcciones Fe[110] y Fe [-1-10]. a) De izquierda a derecha: terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[110], terminación IrMn-b2 con magnetización inicial Fe[-1-10], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[110], terminación MnMn-b2 con magnetización inicial Fe[-1-10]. Los ejes representan las direcciones [100], [010] y [001] de la estructura cristalina de  $IrMn_3$ , que son equivalentes a las direcciones [1-10], [110] y [001] de la estructura cristalina de Fe. Los átomos en la vecindad inmediata de la interfase están marcados por un rectángulo rojo. b) Momentos magnéticos para las terminaciones IrMn (superior) y MnMn (inferior) en cada capa atómica. La interfase se marca con una línea punteada.

# Bibliografía

- [1] William D Callister y David G Rethwisch. *Materials science and engineering*. Vol. 5. John wiley & sons NY, 2011.
- [2] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [3] Josep Nogués e Ivan K Schuller. «Exchange bias». En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192.2 (1999), págs. 203-232.
- [4] H. Béa, M. Bibes, S. Cherifi, F. Nolting, B. Warot-Fonrose, S. Fusil, G. Herranz, C. Deranlot, E. Jacquet, K. Bouzehouane y A. Barthélémy. «Tunnel magnetoresistance and robust room temperature exchange bias with multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films». En: *Applied Physics Letters* 89.24 (2006), pág. 242114.
- [5] Izumi Tomeno, Hiromi N. Fuke, Hitoshi Iwasaki, Masashi Sahashi y Yorihiro Tsunoda. «Magnetic neutron scattering study of ordered Mn<sub>3</sub>Ir». En: *Journal of Applied Physics* 86.7 (1999), págs. 3853-3856.
- [6] D. Lacour, H. Jaffrès, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, A. Vaurès y J. Humbert. «Field sensing using the magnetoresistance of IrMn exchange-biased tunnel junctions». En: *Journal of Applied Physics* 91.7 (2002), págs. 4655-4658.
- [7] P. P. Freitas, J. L. Leal, L. V. Melo, N. J. Oliveira, L. Rodrigues y A. T. Sousa. «Spin-valve sensors exchange-biased by ultrathin TbCo films». En: *Applied Physics Letters* 65.4 (1994), págs. 493-495.

- [8] L. E. Fernandez-Outon, K. O'Grady, S. Oh, M. Zhou y M. Pakala. «Large Exchange Bias IrMn/CoFe for Magnetic Tunnel Junctions». En: *IEEE Transactions on Magnetism* 44.11 (2008), págs. 2824-2827.
- [9] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. M. Lee, F. Matsukura, Y. Ohno, T. Hanyu y H. Ohno. «Magnetic Tunnel Junctions for Spintronic Memories and Beyond». En: *IEEE Transactions on Electron Devices* 54.5 (2007), págs. 991-1002.
- [10] David J Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. American Association of Physics Teachers, 2005.
- [11] Wolfgang KH Panofsky y Melba Phillips. *Classical electricity and magnetism*. Courier Corporation, 2005.
- [12] Allan H Morrish. «The physical principles of magnetism». En: *The Physical Principles of Magnetism, by Allan H. Morrish, pp. 696. ISBN 0-7803-6029-X. Wiley-VCH, January 2001.* (2001), pág. 696.
- [13] William H Meiklejohn y Charles P Bean. «New magnetic anisotropy». En: *Physical review* 102.5 (1956), pág. 1413.
- [14] Luis E Fernandez-Outon, Kevin O'Grady, Sangmun Oh, Min Zhou y Mahendra Pakala. «Large exchange bias IrMn/CoFe for magnetic tunnel junctions». En: *IEEE Transactions on Magnetism* 44.11 (2008), págs. 2824-2827.
- [15] CT Pan y Sheng-Chih Shen. «Magnetically actuated bi-directional microactuators with permalloy and Fe/Pt hard magnet». En: *Journal of magnetism and magnetic materials* 285.3 (2005), págs. 422-432.
- [16] R Coehoorn. «Giant magnetoresistance in exchange-biased spin-valve layered structures and its application in read heads». En: *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance*. Springer, 2000, págs. 65-127.
- [17] A Kohn, A Kovács, R Fan, GJ McIntyre, RCC Ward y JP Goff. «The antiferromagnetic structures of IrMn<sub>3</sub> and their influence on exchange-bias». En: *Scientific reports* 3 (2013), pág. 2412.

- [18] A Sakuma, K Fukamichi, K Sasao y RY Umetsu. «First-principles study of the magnetic structures of ordered and disordered Mn-Ir alloys». En: *Physical Review B* 67.2 (2003), pág. 024420.
- [19] Takashi Yamaoka. «Antiferromagnetism in  $\gamma$ -Phase Mn-Ir Alloys». En: *Journal of the Physical Society of Japan* 36.2 (1974), págs. 445-450.
- [20] László Szunyogh, Bence Lazarovits, László Udvardi, Jerome Jackson y Ulrich Nowak. «Giant magnetic anisotropy of the bulk antiferromagnets IrMn and IrMn<sub>3</sub> from first principles». En: *Physical Review B* 79.2 (2009), pág. 020403.
- [21] Weifeng Zhang, Wei Han, See-Hun Yang, Yan Sun, Yang Zhang, Binghai Yan y Stuart S. P. Parkin. «Giant facet-dependent spin-orbit torque and spin Hall conductivity in the triangular antiferromagnet IrMn<sub>3</sub>». En: *Science Advances* 2.9 (2016).
- [22] A. Sharma, M.A. Hoffmann, P. Matthes, S. Busse, O. Selyshchev, P. Mack, H. Exner, A. Horn, S.E. Schulz, D.R.T. Zahn y G. Salvan. «Exchange bias and diffusion processes in laser annealed CoFeB/IrMn thin films». En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 489 (2019), pág. 165390. ISSN: 0304-8853.
- [23] Alejandro Jara, Igor Barsukov, Brian Youngblood, Yu-Jin Chen, John Read, Hua Chen, Patrick Braganca e Ilya Krivorotov. «Highly Textured IrMn<sub>3</sub>(111) Thin Films Grown by Magnetron Sputtering». En: *IEEE Magnetism Letters* 7 (ene. de 2016), págs. 1-1.
- [24] Sarah Jenkins, Roy W. Chantrell, Timothy J. Klemmer y Richard F.L. Evans. «Magnetic anisotropy of the noncollinear antiferromagnet IrMn<sub>3</sub>». English. En: *Physical Review B* 100.22 (dic. de 2019). ISSN: 2469-9950.
- [25] Laszlo Szunyogh, László Udvardi, Jerome Jackson, Ulrich Nowak y Roy Chantrell. «Atomistic spin model based on a spin-cluster expansion technique: Application to the IrMn<sub>3</sub>/Co interface». En: *First publ. in: Physical review B* 83 (2011), 2, 024401 (ene. de 2011).
- [26] Gabor L Hornyak, Joydeep Dutta, Harry F Tibbals y Anil Rao. *Introduction to nanoscience*. CRC press, 2008.

- [27] Ramamurti Shankar. *Principles of quantum mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [28] Nathan Argaman y Guy Makov. «Density functional theory: An introduction». En: *American Journal of Physics* 68.1 (2000), págs. 69-79.
- [29] Yehuda B. Band e Yshai Avishai. «15 - Density Functional Theory». En: *Quantum Mechanics with Applications to Nanotechnology and Information Science*. Ed. por Yehuda B. Band e Yshai Avishai. Amsterdam: Academic Press, 2013, págs. 871-889. ISBN: 978-0-444-53786-7.
- [30] Pierre Hohenberg y Walter Kohn. «Inhomogeneous electron gas». En: *Physical review* 136.3B (1964), B864.
- [31] Walter Kohn y Lu Jeu Sham. «Self-consistent equations including exchange and correlation effects». En: *Physical review* 140.4A (1965), A1133.
- [32] David Sholl y Janice A Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [33] Kurt Lejaeghere, Gustav Bihlmayer, Torbjörn Björkman, Peter Blaha, Stefan Blügel, Volker Blum, Damien Caliste, Ivano E Castelli, Stewart J Clark, Andrea Dal Corso y col. «Reproducibility in density functional theory calculations of solids». En: *Science* 351.6280 (2016), aad3000.
- [34] John P. Perdew y Yue Wang. «Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy». En: *Physical Review B* 45.23 (jun. de 1992), págs. 13244-13249.
- [35] John P Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. «Generalized gradient approximation made simple». En: *Physical review letters* 77.18 (1996), pág. 3865.
- [36] Soner Steiner, Sergii Khmelevskiy, Martijn Marsmann y Georg Kresse. «Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered  $Fe_{1-x}Co_x$  alloys». En: *Physical Review B* 93.22 (2016), pág. 224425.

- [37] G. Kresse y J. Furthmüller. «Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set». En: *Phys. Rev. B* 54 (16 oct. de 1996), págs. 11169-11186.
- [38] Peter E Blöchl. «Projector augmented-wave method». En: *Physical review B* 50.24 (1994), pág. 17953.
- [39] Georg Kresse y Daniel Joubert. «From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method». En: *Physical review b* 59.3 (1999), pág. 1758.
- [40] Rocio Yanes, J Jackson, László Udvardi, László Szunyogh y Ulrich Nowak. «Exchange bias driven by Dzyaloshinskii-Moriya interactions». En: *Physical review letters* 111.21 (2013), pág. 217202.
- [41] J Guerrero-Sánchez, Andrada-Oana Mandru, Kangkang Wang, Noboru Takeuchi, Gregorio H Coccoletzi y Arthur R Smith. «Structural, electronic and magnetic properties of Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (0 0 1) surfaces». En: *Applied Surface Science* 355 (2015), págs. 623-630.
- [42] P-L Liu, AVG Chizmeshya, John Kouvetakis e IST Tsong. «First-principles studies of GaN (0001) heteroepitaxy on ZrB<sub>2</sub> (0001)». En: *Physical Review B* 72.24 (2005), pág. 245335.
- [43] Shuai Dong, Qinfang Zhang, Seiji Yunoki, J-M Liu y Elbio Dagotto. «Ab initio study of the intrinsic exchange bias at the SrRuO<sub>3</sub>/SrMnO<sub>3</sub> interface». En: *Physical Review B* 84.22 (2011), pág. 224437.
- [44] J Sort, Vincent Baltz, F Garcia, B Rodmacq y B Dieny. «Tailoring perpendicular exchange bias in [Pt/Co]-IrMn multilayers». En: *Physical Review B* 71.5 (2005), pág. 054411.
- [45] Vincent Baltz, J Sort, S Landis, B Rodmacq y B Dieny. «Tailoring size effects on the exchange bias in ferromagnetic-antiferromagnetic <100 nm nanostructures». En: *Physical review letters* 94.11 (2005), pág. 117201.
- [46] Kai Liu, Shenda M Baker, Mark Tuominen, Thomas P Russell e Ivan K Schuller. «Tailoring exchange bias with magnetic nanostructures». En: *Physical Review B* 63.6 (2001), pág. 060403.

- [47] J Guerrero-Sánchez y Noboru Takeuchi. «Formation of ferromagnetic/ferrimagnetic epitaxial interfaces: Stability and magnetic properties». En: *Computational Materials Science* 144 (2018), págs. 294-303.
- [48] J. P. Corbett, J. Guerrero-Sanchez, J. C. Gallagher, A.-O. Mandru, A. L. Richard, D. C. Ingram, F. Yang, N. Takeuchi y A. R. Smith. «Dislocation structures, interfacing, and magnetism in the  $L1_0$ -MnGa on  $\eta\perp$ -Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> bilayer». En: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 37.3 (2019), pág. 031102.
- [49] Milo D Koretsky. *Engineering and chemical thermodynamics*. John Wiley & Sons, 2012.
- [50] Frank Stern. «Calculation of the Cohesive Energy of Metallic Iron». En: *Physical Review* 116.6 (1959), pág. 1399.