



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

DETERMINACIÓN POR PRIMEROS PRINCIPIOS DE  
LA ESTRUCTURA DE LA INTERFASE DE  $MnGa(001)$   
DEPOSITADO SOBRE  $CoGa(001)$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

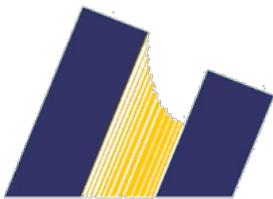
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A :

ALEJANDRO NOGUERÓN ARÁMBURU

DIRECTOR

DR. NOBORU TAKEUCHI TAN  
DR. JONATHAN GUERRERO SÁNCHEZ



ENSENADA, BAJA CALIFORNIA 2019



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.

*Para Emilia y Estefanía.*

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. tomados de cualquier obra o trabajo de terceros, han sido devidamente 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.

---

Alejandro Nogueroń Arámburu

# Agradecimientos

Quiero agradecer antes que nada a Emilia, mi madre, por todo el amor y el apoyo incondicional y desinteresado que me ha brindado a lo largo de mi licenciatura y de mi vida, independientemente de la situación o del lugar en el que yo me encuentre. Agradezco también a David, mi padre, por haberme sido una guía y un apoyo a lo largo de mi crecimiento. Agradezco a mi hermana Erika, compañera de vida. Los tres son seres humanos ejemplares, y han forjado mi forma de ser y mi carácter.

Agradezco a mi novia, Estefanía quien me ha acompañado a lo largo de la realización de este trabajo, y quien me ha ayudado de innumerables maneras a crecer. Me has brindado apoyo en momentos en los que lo he necesitado, me has brindado un sinfín de alegrías, recuerdos y aprendizajes.

Quiero agradecer a mis asesores, Jonathan y Noboru, así como a Noé, Emiliano y todo el grupo de investigación por haberme guiado a lo largo de este proyecto de tesis, y por un apoyo que va mucho más allá del mismo. Les agradezco por haberme facilitado las herramientas para realizar y comprender el proyecto. De manera especial quiero agradecer a Etienne, por las inacabables conversaciones científicas, y la constante motivación a perseguir la excelencia académica.

Para la realización de este proyecto, el grupo de investigación y yo agradecemos al proyecto IN100516 de DGAPA-UNAM, a la concesión A1-S-9070 de la Convocatoria de Investigación Científica Básica 2017-2018 de CONACyT por financiamiento parcial al proyecto. Al centro de supercómputo de la DGCTIC-UNAM, con los proyectos LANCAD-UNAMDGTIC-051 y LANCAD-UNAM-DGTIC-368, por los recursos para llevar a cabo los cálculos del proyecto. También agradezco los recursos computacionales, así como el soporte técnico del Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste

de México, CONACyT, miembro de la red de laboratorios nacionales.

Quiero agradecer, por supuesto, a todos los amigos que me han acompañado en estos años, sin ustedes definitivamente no sería posible. A Montserrat, por toda la compañía y los consejos. A Kevin, el mejor compañero de casa. A todos mis compañeros de generación, por amenizar cada clase. Y a todos mis amigos de vida, por su apoyo incondicional.

Agradezco a todos los profesores que marcaron mi licenciatura. De manera especial, agradezco a Eduardo Murillo, un profesor y ser humano ejemplar, siempre dispuesto a ayudar a los estudiantes. Agradezco a Jesús Maytorena, Manuel Herrera, Aritz Barrondo, y Jesús Siqueiros, por inculcarme un verdadero cariño por el saber y la curiosidad científica. Agradezco también a Joel Yuen-Zhou, y Olivia Graeve, quiénes me han ayudado a crecer como científico.

Finalmente, y de manera especial, quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, mi alma máter, y a toda su comunidad. Aquí he aprendido a aspirar siempre a los más altos estándares de excelencia académica y de investigación científica. La UNAM y el CMyN me han brindado las herramientas, la motivación y el ambiente necesario para desarrollarme y crecer como estudiante. Han impactado mi vida de manera positiva, llenándome de enseñanzas y oportunidades, y por supuesto, un gran cariño por la institución.

# Resumen

En el presente trabajo se proponen una serie de estructuras para estudiar la formación de la interfase  $\text{MnGa}(0\ 0\ 1)/\text{CoGa}(0\ 0\ 1)$ . El objetivo es conocer la estabilidad y el arreglo atómico que describa la interfase observada en el experimento. El proyecto surge a partir del reporte experimental de una unión magnética de efecto túnel, una heteroestructura  $\text{CoGa}/\text{MnGa}/\text{MgO}/\text{CoFeB}/\text{Ta}$  que exhibe el efecto de anisotropía magnética perpendicular. En dicho trabajo se reporta una imagen de HR-TEM, en la que se nota un arreglo epitaxial entre  $\text{CoGa}$  y  $\text{MnGa}$ . El modelo propuesto de dicha interfase es  $\text{Ga}/\text{Mn}/\text{Ga}/\text{Co}/\text{Ga}$ . En este estudio se busca confirmar si dicho arreglo atómico es viable, su estructura y propiedades electrónicas y magnéticas.

El primer paso es la descripción atómica y estabilidad de las superficies  $\text{CoGa}(0\ 0\ 1)$ , sobre las cuáles se depositará el  $\text{MnGa}$ . Para determinar esta superficie, primero se optimiza la estructura del  $\text{CoGa}$  en bulto. Posteriormente se construyen diferentes terminaciones en la dirección  $(0\ 0\ 1)$  -superficies terminadas en Galio y en Cobalto-. Se evalúa la estabilidad usando el formalismo de energía de formación de la superficie. Se proponen los arreglos atómicos para simular las interfases, las cuáles están basadas en las superficies más estables del  $\text{CoGa}$  y las previamente reportadas como estables para el  $\text{MnGa}$ . Finalmente, se evalúa la estabilidad de las interfases utilizando el formalismo de energía de formación de interfases.

Del análisis se encuentran estables dos interfases, es decir, las que tienen una menor energía de formación. Éstas tienen una estructura de interfase  $\text{Ga}/\text{Mn}/\text{Ga}/\text{Co}/\text{Ga}$  y  $\text{Ga}/\text{Mn}/\text{Co}/\text{Ga}$ . El parámetro de red del  $\text{CoGa}$  se mantiene en el  $\text{MnGa}$  -para el parámetro  $a$  de la estructura tetragonal-, mientras que el parámetro  $c$  se ajusta sin comprometer las propiedades magnéticas.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Uniones Túnel Magnéticas . . . . .	1
1.2. MnGa . . . . .	4
1.3. CoGa . . . . .	5
1.4. Hipótesis . . . . .	6
1.5. Objetivos . . . . .	7
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>8</b>
2.1. Mecánica Cuántica . . . . .	8
2.1.1. Principios . . . . .	8
2.2. Cálculos de Primeros Principios . . . . .	10
2.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	10
2.2.2. Principio Variacional . . . . .	11
2.3. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) . . . . .	12
2.3.1. Densidad Electrónica . . . . .	12
2.3.2. Teoremas de Hohnenberg-Kohn . . . . .	13
2.3.3. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	15
2.3.4. Teoría del funcional de la densidad de espín polarizado . . . . .	16
2.3.5. Aproximaciones al Funcional del Intercambio de Correlación . . . . .	16

2.3.6. El Cálculo Autoconsistente . . . . .	18
<b>3. Metodología y Detalles Computacionales</b>	<b>20</b>
3.1. Determinación de la Superficie CoGa(0 0 1) . . . . .	20
3.2. Interfase MnGa(0 0 1)/CoGa(0 0 1) . . . . .	21
3.3. Detalles Computacionales . . . . .	22
<b>4. Resultados</b>	<b>23</b>
4.1. Análisis de estabilidad termodinámica . . . . .	23
4.2. Descripción Estructural . . . . .	27
4.3. Propiedades Electrónicas . . . . .	31
4.3.1. Densidad de Estados . . . . .	31
4.3.2. Imágenes de Densidad de Espín . . . . .	36
4.3.3. Imágenes STM . . . . .	39
4.4. Propiedades Magnéticas . . . . .	40
<b>5. Conclusiones</b>	<b>42</b>
<b>A. Formalismo de Energía de Formación de Superficie</b>	<b>44</b>
<b>B. Formalismo de Energía de Formación de Interfases</b>	<b>46</b>
<b>C. Resultados Utilizados en los Cálculos</b>	<b>48</b>
C.1. Propiedades de Bultos . . . . .	48
C.2. Potenciales Químicos y Entalpías de Formación . . . . .	48

# Índice de figuras

1.1.	Esquema básico de una MTJ [5] . . . . .	2
1.2.	a) Esquema de la pMTJ, b) Imagen HRTEM de la zona de CoGa/MnGa/MgO [16] . . . . .	3
1.3.	Estructura ferromagnética del MnGa estequiométrico. Los átomos de Manganeso y Galio son representados en morado y verde, respectivamente. Los momentos magnéticos relativos son representados con flechas negras. . . . .	5
1.4.	Estructura cristalina del CoGa. Los átomos de Cobalto y Galio son representados en azul y verde, respectivamente. . . . .	6
2.1.	Densidad electrónica de una molécula de agua a) Proyectada en un plano, b) Representada como isosuperficie [38]. . . . .	13
4.1.	Resultados del formalismo de energía de formación de superficies para el CoGa(0 0 1) El extremo izquierdo corresponde a condiciones ricas en Galio, y el extremo derecho a condiciones ricas en Cobalto. Los límites corresponden a las condiciones en las que existe la aleación CoGa, $-H_f^{CoGa} \leq \Delta\mu \leq H_f^{CoGa}$ . Fuera de estos límites, ya no se forma la estructura deseada. . . . .	24

4.2.	Planos resultantes del análisis de estabilidad por medio del formalismo de energías de formación de interfases. Ambos ejes están definidos en términos de Ga-Co/Mn, es decir que el extremo izquierdo de los ejes $x$ y $y$ , representa condiciones ricas en Co o Mn respectivamente, y el extremo derecho condiciones ricas en Ga. . . . .	25
4.3.	Planos resultantes del análisis de estabilidad por medio del formalismo de energías de formación de interfases. . . . .	26
4.4.	Estructuras termodinámicamente estables de la superficie del CoGa, e interfases Mn/Co y Mn/Ga/Co. En azul se muestran los átomos de Cobalto, en morado los de Galio, y en verde los de Manganese. Las estructuras mostradas parten del eje de inversión. Los átomos se encuentran etiquetados para su posterior estudio. . . . .	28
4.5.	Imagen HR-TEM de la interfase MnGa(0 0 1)/CoGa(0 0 1) experimentalmente obtenida en [16] empatada con la estructura encontrada como estable. En azul se muestran los átomos de Cobalto, en morado los de Galio, y en verde los de Manganese. La línea roja demuestra la interfase reportada. . . . .	31
4.6.	Densidades de estados de espín arriba y espín abajo para la superficie del CoGa. Adicionalmente, se grafica la diferencia de estados de espín arriba y abajo para los átomos de Galio y Cobalto, tanto en superficie como en bulto. La línea roja vertical corresponde al nivel de Fermi. . . . .	32
4.7.	Densidades de estados con espín polarizado para la interfase Mn/Co. En negro se encuentran los estados del sistema completo, en rojo los del CoGa, y en azul los del MnGa. Adicionalmente, se grafica la diferencia de estados de espín arriba y abajo para los átomos de Manganese y Cobalto, tanto en la interfase como en bulto. La línea roja vertical corresponde al nivel de Fermi. . . . .	33

4.8.	Densidades de estados con espín polarizado para la interfase Mn/Ga/Co. En negro se encuentran los estados del sistema completo, en rojo los del CoGa, y en azul los del MnGa. Adicionalmente, se grafica la diferencia de estados de espín arriba y abajo para los átomos de Manganeso, Galio y Cobalto, tanto en la interfase como en bulto. La línea roja vertical corresponde al nivel de Fermi. . . . .	35
4.9.	Imágenes de densidad de espín de la superficie (0 0 1) del CoGa, vista lateral (izquierda) y vista superior (derecha). La densidad roja representa densidad espín arriba. En azul se muestran los átomos de Cobalto, en morado los de Galio. . . . .	36
4.10.	Imágenes de densidad de espín, (a) interfase Mn/Co, e (b) interfase Mn/Ga/Co. En azul se muestran los átomos de Cobalto, en morado los de Galio, y en verde los de Manganeso. En rojo aparece la densidad espín arriba, y en azul la densidad espín abajo. . . . .	38
4.11.	Imágenes simuladas STM de la superficie más estable del CoGa, tomadas a una distancia punta-superficie de 2 Å. Los sitios más brillosos corresponden a las posiciones atómicas del Galio. . . . .	39

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Uniones Túnel Magnéticas

El efecto túnel [1, 2] es un efecto cuántico en el cual una partícula es capaz de atravesar una barrera de potencial mayor a la energía de la partícula. En la mecánica clásica, cualquier espacio de potencial mayor está prohibido para la partícula, por otro lado, en la mecánica cuántica, toda partícula tiene una naturaleza ondulatoria que le permite ocupar un espacio en regiones de potencial mayor. Así, una partícula puede atravesar una barrera lo suficientemente delgada. Éste efecto ha encontrado importantes aplicaciones utilizando electrones como partículas -con materiales conductores como electrodos- materiales dieléctricos como sus respectivas barreras de potencial [3]. Algunas aplicaciones son el microscopio de efecto túnel [4], en el que la sonda y el material a analizar funcionan como electrodos, y el aire entre ellos como dieléctrico a través del cuál se da el efecto de tunelamiento.

El efecto túnel magnético ocurre cuando además, en los electrones, se toma en cuenta el momento magnético del electrón, es decir, el espín. En este caso, los electrodos son materiales ferromagnéticos -materiales que pueden mantener una polarización dada- , y el paso de electrones se vuelve selectivo de su espín. Cada electrodo tiene una magnetización neta en una dirección, y el paso de electrones es proporcional al ángulo de magnetización entre los electrodos. Dependiendo de la orientación del espín de cada electrón, existirá una resistencia diferente al paso. De esta manera, se genera

un efecto de magnetoresistencia túnel (TMR) [6]. Una unión túnel magnética (MTJ por sus siglas en inglés) es un dispositivo compuesto por un apilamiento de dos materiales ferromagnéticos -comúnmente, uno con magnetización permanente y otro con magnetización reversible- con un dieléctrico entre ellos, como se muestra en la figura 1.1. Este efecto ha permitido importantes avances en el almacenamiento de datos de forma magnética, siendo el principio detrás de los discos duros [7].

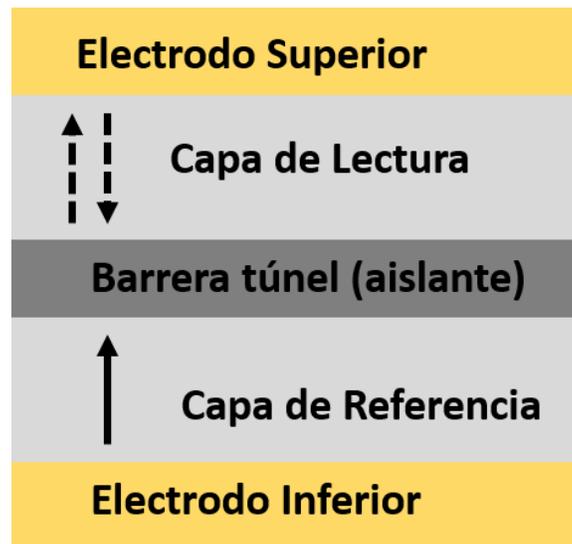


Figura 1.1: Esquema básico de una MTJ [5]

Dada la necesidad de dispositivos de memoria de alta densidad y de bajo consumo, desde el descubrimiento del TMR se ha llevado a cabo mucha investigación para aprovechar dicho efecto. En 1988 [8] se descubrió la magnetoresistencia gigante túnel. A partir de la década de los 90's se comenzaron a fabricar uniones túnel magnéticas a partir de alúmina ( $Al_2O_3$ ), y a principios del nuevo milenio se descubrió que el óxido de magnesio ( $MgO$ ) incrementa notablemente el efecto. Posteriormente se encontró que es el MgO crecido sobre su superficie (0 0 1) el que lo propicia [9]. La investigación en uniones túnel magnéticas también ha sido fuerte en el desarrollo de los electrodos y de los contactos. En general, se buscan electrodos ferromagnéticos con altos factores de polarización de espín. Se han utilizado electrodos de Cobalto, Hierro, Manganeso y de aleaciones de los mismos. Se han investigado también aleaciones de CoFeB para los

electrodos [10], por su alto factor de polarización de espín. Asimismo, se ha buscado empatar la estructura cristalina de los electrodos con la de la barrera túnel -MgO (0 0 1)-, ya que se conoce que el empate de esta estructura brinda altos factores TMR [11, 12, 13].

En general, las uniones túnel magnéticas buscan orientar sus dominios en sentido paralelo a la película delgada. Por el contrario, para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de memoria, para facilitar la lectura del dominio magnético del material, se buscan uniones que tengan los dominios en sentido perpendicular a la película delgada. Para ello, se busca utilizar materiales que tengan el efecto de anisotropía magnética perpendicular (PMA, por sus siglas en inglés). Es decir, que las propiedades magnéticas del material dependan del eje en que se midan. En este caso, el momento magnético se alinea en una dirección preferencial, en estos casos fuera del plano. A las MTJ con estos materiales se les conoce como uniones túnel magnéticas perpendiculares, o pMTJ. Entre los materiales utilizados que reportan buena respuesta está el MnGa [14, 15]. Este material exhibe una alta anisotropía magnética perpendicular, una alta polarización de espín, y una baja saturación magnética. K. Z. Suzuki et al. proponen una unión túnel magnética utilizando CoGa(0 0 1)/MnGa(0 0 1)/MgO(0 0 1)/CoFeB/Ta [16] presentada en la figura 1.2. En el artículo se muestra una micrografía TEM que muestra un empate de las estructuras cristalinas del CoGa/MnGa/MgO. Sin embargo, no se ha estudiado la estructura de la superficie del CoGa, ni la naturaleza de la estructura de la interfase.

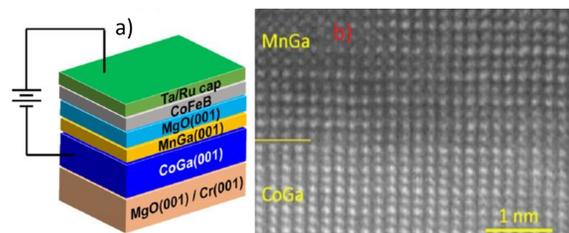


Figura 1.2: a) Esquema de la pMTJ, b) Imagen HRTEM de la zona de CoGa/MnGa/MgO [16]

El presente trabajo se centra en la determinación de la estructura atómica de la

interfase del MnGa crecido sobre CoGa.

## 1.2. MnGa

El Manganeseo y el Galio son átomos que pueden formar diferentes fases en bulto, dependiendo de la razón de Mn a Ga y de las características del crecimiento en general. Las fases de  $\text{Mn}_x\text{Ga}$  ( $1 < x < 3$ ) son conocidas por tener propiedades magnéticas dependientes de la estequiometría del material [17, 18, 19]. Además, pueden llegar a formar compuestos de Heusler -metales con propiedades magnéticas y una estructura ordenada FCC- si a las aleaciones se les añaden otros átomos, como Nickel o Hierro [20, 21, 22]. Por ello, los diferentes compuestos del MnGa son reconocidos como potenciales candidatos para los dispositivos mencionados en la sección anterior. El MnGa estequiométrico ha recibido un particular interés por ser un compuesto estructuralmente estable hasta los 800 °C, y tener una anisotropía magnética perpendicular gigante [23], lo que lo vuelve prometedor para aplicaciones en uniones magnéticas de efecto túnel.

Adicionalmente, se ha demostrado que se pueden controlar la coercividad ( $H_c$ ), saturación magnética ( $M_s$ ) y la constante anisotrópica uniaxial ( $K_u$ ) variando el sustrato sobre el que se deposita [24]. Por ejemplo, Zha et al. demuestran una coercividad de hasta 20 kOe creciendo MnGa sobre  $\text{SiO}_2$  [25], mientras que Zhu et al. demuestran un control de coercividad inversamente proporcional a la temperatura de recocido [26].

El MnGa estequiométrico es un compuesto ferromagnético [27], y tiene una estructura cristalina tetragonal  $L1_0$  con parámetros de red  $a=2.755 \text{ \AA}$  y  $c=3.625 \text{ \AA}$  [28]. Dicha estructura se muestra en la figura 1.3. Su estructura magnética se puede observar en la tabla C.1.

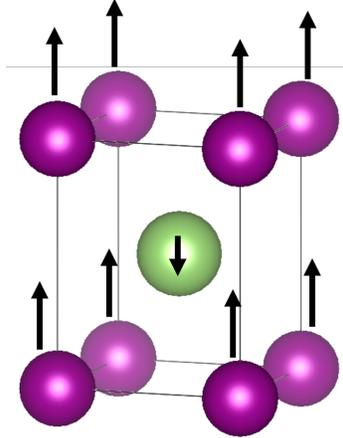


Figura 1.3: Estructura ferromagnética del MnGa estequiométrico. Los átomos de Manganeso y Galio son representados en morado y verde, respectivamente. Los momentos magnéticos relativos son representados con flechas negras.

Para aplicaciones en uniones túnel magnéticas, el MnGa se requiere en forma de película delgada. Ya se ha estudiado ampliamente el efecto que distintos sustratos y estequiometrías tienen sobre el material. Adicionalmente, se han caracterizado previamente las superficies  $(0\ 0\ 1)$  y  $(1\ 1\ 1)$  por diversos métodos (DFT, STM, RHEED)[27, 29]. Ambos estudios reportan la fase terminada en Galio como más estable. Dado que las uniones magnéticas túnel con MgO $(0\ 0\ 1)$  son las más eficientes, así como la reportada por Suzuki et al en [16], ésta es la dirección del MnGa con mayor interés tecnológico.

### 1.3. CoGa

El CoGa es un material con una estructura cristalina tipo cloruro de cesio. Tiene un parámetro de red reportado de  $2.883\ \text{Å}$  [31]. Su estructura cristalina se puede observar en la imagen 1.4. A diferencia del MnGa, el material no tiene un momento magnético intrínseco considerable. Es un material paramagnético, es decir que tiene una susceptibilidad magnética que le permite responder a campos magnéticos externos [32, 33], pero sin un campo externo, sus momentos magnéticos no se alinean. Su estructura atómica y magnética se puede ver en la tabla C.1.

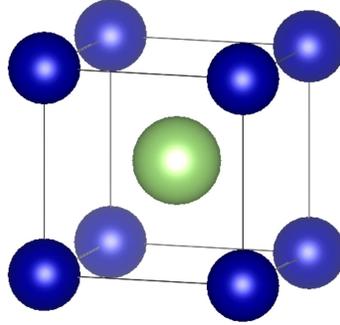


Figura 1.4: Estructura cristalina del CoGa. Los átomos de Cobalto y Galio son representados en azul y verde, respectivamente.

Este material, por sus propiedades magnéticas y su alto parecido en parámetro de red con el MnGa, es un gran candidato para fabricar pMTJ's. Se ha depositado satisfactoriamente MnGa sobre CoGa. Incluso se ha logrado fabricar una pMTJ completa [16, 32], que comprueba que el parámetro de red del MnGa se ajusta al del CoGa.

Por otra parte, la superficie del CoGa(0 0 1) no ha sido tan estudiada como el MnGa(0 0 1). Existen estudios experimentales que reportan una ligera segregación de Co hacia la superficie [34], y se conoce que a temperatura ambiente se forma una capa de óxido (Formando  $Ga_2O_3$ ) [35, 36]. Sin embargo, falta todavía por hacer una descripción teórica de sus superficies que permita hacer un estudio sobre las interfases que puede formar. En esta tesis se presenta un estudio completo de sus terminaciones superficiales.

## 1.4. Hipótesis

En el caso de la superficie de CoGa, se espera encontrar una superficie limpia como más estable. Adicionalmente se espera que la estructura de la interfase sea la de una heteroestructura ideal. La cristalinidad del material no debe ser afectada, es decir que la interfase tendrá una estructura de Mn/Ga/Co epitaxial.

## 1.5. Objetivos

### Objetivo General

- Encontrar, por medio de cálculos de primeros principios, la estructura termodinámicamente más estable para la superficie CoGa (0 0 1) y la interfase MnGa(0 0 1)/CoGa(0 0 1), así como realizar su caracterización y comparar con el experimento.

### Objetivos Específicos

- Proponer distintos arreglos de la superficie (0 0 1) del CoGa, y compararlos utilizando un formalismo de energías de formación de superficie.
- Caracterizar las propiedades magnéticas, las densidades de estados y obtener imágenes de STM de las superficies más estables.
- Proponer arreglos de la interfase MnGa(0 0 1)/CoGa(0 0 1) y utilizar un formalismo de energía de formación de interfases para encontrar las más estables.
- Realizar una caracterización de las estructuras encontradas como más estables.
- Comparar nuestros resultados con los encontrados experimentalmente en el mismo sistema.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

### 2.1. Mecánica Cuántica

#### 2.1.1. Principios

Para estudiar un sistema en el que los fenómenos de interés, como lo son los fenómenos de superficie o los fenómenos de interfase, residen en unos pocos nanómetros, las leyes de la mecánica clásica fallan en la descripción del mismo. Esto sucede porque la mecánica cuántica hace suposiciones deterministas, únicamente válidas para cuerpos macrométricos. En breve, éstas suposiciones son que el comportamiento de un objeto en cualquier tiempo se puede describir por completo si se conocen su posición, su momento y las fuerzas actuando sobre él [37], es decir que la mecánica clásica es determinista. Sin embargo, en la escala nanométrica, no se pueden conocer por completo y al mismo tiempo la posición y el momento de una partícula.

Se ha comprobado ampliamente -experimento de Young, efecto fotoeléctrico, efecto Compton, entre otros-[1, 2] que en la escala nanométrica existe la dualidad onda partícula. Esta establece que la toda materia tiene características ondulatorias y corpusculares, y su comportamiento depende de la manera en la que se le observe. Por este comportamiento ondulatorio es imposible obtener una medición exacta de la posición de un cuerpo al mismo tiempo que una medición exacta del momento.

El principio de incertidumbre de Heisenberg [1] establece, en su forma original,

que si la componente  $x$  del momento de una partícula se mide con una incertidumbre  $\Delta P_x$ , entonces su posición  $x$  no puede ser determinada con mayor incertidumbre que  $\Delta x = \hbar/(2\Delta P_x)$ . (Zettili Nouredine, *Quantum Mechanics, Concepts and Applications*, 2001). Entonces, este principio se puede describir por la ecuación 2.1, donde  $\hbar$ , la constante de Planck reducida, tiene un valor de  $6.626176 * 10^{-34} J s$ .

$$\Delta x \Delta P_x \leq \hbar/2 \quad (2.1)$$

Al observar el valor de la constante de Planck, se puede entender el por qué la frontera entre la mecánica clásica y la cuántica reside en regiones nanométricas. Los únicos objetos en los que la incertidumbre es detectable deben de tener masas en el orden de  $10^{-30}$  kg como máximo, como es el caso de los electrones. Para estudiar su comportamiento es necesario dejar el paradigma de la mecánica clásica, y utilizar herramientas de mecánica cuántica. La ecuación que gobierna los fenómenos es la ecuación de Schrödinger. En la ecuación 2.2 se presenta su forma independiente del tiempo y en una dimensión. Esta describe a una partícula de masa  $m$ , sumida en un potencial  $V$  que es regida por una función de onda  $\Psi$ . El Hamiltoniano corresponde a la sección entre corchetes del lado izquierdo de la ecuación 2.2.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V\right]\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

El primer término del hamiltoniano de la ecuación 2.2 corresponde a la energía cinética del sistema. El segundo corresponde a la energía potencial, y el lado derecho de la ecuación corresponde a la energía total. Además, El primer término de la ecuación puede ser abreviado en un operador, conocido como operador Hamiltoniano o simplemente Hamiltoniano. La ecuación 2.3 es la forma más reducida de la ecuación de Schrodinger.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

La función de onda, una función cuyo módulo elevado al cuadrado indica la probabilidad de encontrar a la partícula en el espacio, es lo que brinda información sobre

el sistema. Para conocerla, es necesario dar forma al potencial que atrapa a la partícula, y resolver la ecuación. De manera analítica, la ecuación se puede resolver para problemas sencillos e irreales. Para resolver problemas de varios electrones o varios átomos, es necesario adaptar el hamiltoniano para tomar en cuenta las interacciones entre los cuerpos.

Al haber un sistema compuesto por  $M$  núcleos y  $N$  electrones, como en el caso de los sólidos y las moléculas, tanto el Hamiltoniano como la energía están en función de la posición de los núcleos y de los electrones. El Hamiltoniano incluye a la energía cinética de los  $M$  núcleos y la de los  $N$  electrones, así como la energía potencial generada por las interacciones electrón-electrón, núcleo-núcleo, y núcleo-electrón. El hamiltoniano tiene la forma de la ecuación 2.4.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (2.4)$$

Para sistemas de muchos cuerpos, es imposible resolver de manera analítica la ecuación 2.4. Para ello, se recurre a aproximaciones, las cuales se abordan a continuación.

## 2.2. Cálculos de Primeros Principios

Los cálculos de primeros principios pretenden resolver el problema de muchos cuerpos a través de la ecuación de Schrödinger. Se les dice así, porque parten de tres parámetros: la posición de los núcleos atómicos, la carga de los núcleos atómicos, y el número de electrones en el sistema. Con estos tres parámetros, se puede escribir el Hamiltoniano y posteriormente resolver la ecuación 2.4.

### 2.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La primera aproximación es la de Born-Oppenheimer. Ésta parte de la suposición de que, por la diferencia en masa entre núcleos y electrones, los electrones responden mucho más rápido a los cambios en su entorno a comparación de los núcleos. En consecuencia, se puede considerar que el movimiento de los núcleos es despreciable

respecto al de los electrones. Así, su energía cinética es nula y se elimina el segundo término de la ecuación 2.4, y el último término se vuelve una constante que se puede añadir a la energía total después de resolver la ecuación. Con esta aproximación, el hamiltoniano se reduce al de la ecuación 2.5, conocido como Hamiltoniano electrónico.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (2.5)$$

Éste describe el movimiento de los  $M$  electrones en un campo de  $N$  núcleos estáticos. La solución a la ecuación de Schrödinger con un Hamiltoniano electrónico es la función de onda  $\Psi_{electronica}$  con una energía  $E_{electronica}$ . La energía total, por lo tanto, queda descrita como en la ecuación 2.6

$$E_{total} = E_{electronica} + E_{nucleo} \quad (2.6)$$

De esta manera, para conocer la energía total del sistema, es necesario resolver el hamiltoniano electrónico y agregar el valor constante dado por el potencial de repulsión entre los núcleos.

### 2.2.2. Principio Variacional

Existe una función de onda  $\Psi_o$  que da un valor de energía  $E_o$  mínima -que corresponde al estado base del sistema- para cada Hamiltoniano. Sin embargo, para sistemas reales, encontrar este conjunto de manera analítica, e incluso de manera numérica, es sumamente complejo. Para aproximar la energía de un sistema de manera metódica, se puede recurrir al principio variacional. Este plantea que para cada sistema se puede proponer una función de onda de prueba  $\Psi_{prueba}$  que sea físicamente plausible. Con esta, se puede encontrar el valor esperado del hamiltoniano, y por ende, una energía de prueba  $E_{prueba}$ . El principio variacional plantea que como  $E_o$  es la energía mínima del sistema,  $E_o \leq E_{prueba}$ , donde el caso de la igualdad solamente se da si  $\Psi_{prueba} = \Psi_o$ .

Para tener una función de onda físicamente plausible, ésta tiene que cumplir con los mínimos requisitos físicos de un sistema. Debe de ser continua en el espacio, y su

cuadrado debe ser integrable. Estos requisitos implican que, de tener un sistema de  $N$  partículas, la probabilidad de encontrar a las  $N$  en todo el espacio es 1, y por lo tanto, existen.

Adicionalmente, las funciones de onda de prueba se deben apegar al principio de exclusión de Pauli, que dice que dos partículas con el mismo espín no pueden ocupar el mismo nivel de energía. La propiedad matemática que garantiza que la probabilidad de encontrar a los  $N$  electrones sea una constante bajo el intercambio de partículas de espín  $1/2$ , es la antisimetría. Este principio se manifiesta con la propiedad de intercambio; si dos electrones se intercambian de lugar,  $\Psi$  debe de cambiar de signo, es decir que debe de ser una función antisimétrica. Finalmente, se debe de tomar en cuenta la energía de correlación, es decir, el efecto que cada electrón ejerce sobre los demás.

Tratar con un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones es muy complejo desde el punto de vista de la función de onda. Se puede plantear un problema más sencillo de resolver si se toma como variable básica a la densidad electrónica  $\rho$  -una variable física medible y observable- en lugar de la función de onda  $\Psi$ . Con esta es posible construir un modelo para describir el comportamiento de los átomos con electrones de una forma más tratable. En esto se basa la Teoría del Funcional de la Densidad, que se describirá en la siguiente sección.

## 2.3. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

### 2.3.1. Densidad Electrónica

La densidad electrónica es la probabilidad de encontrar a un electrón mientras el resto de los electrones tienen posiciones determinadas. Para que tenga sentido físico, cumple con dos principios o condiciones de frontera; es cero si una variable espacial tiende a infinito, y si se integra en el espacio encuentra el número total de electrones. Tiene la cualidad de ser medible experimentalmente, por ejemplo, por difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), y que cada átomo de un sistema tiene asociado

un máximo en densidad, como se muestra en la figura 2.1 para la molécula de agua [38, 39].

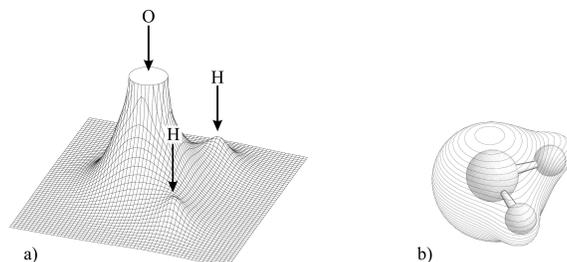


Figura 2.1: Densidad electrónica de una molécula de agua a) Proyectada en un plano, b) Representada como isosuperficie [38].

El concepto de la densidad electrónica responde a la pregunta *¿Qué tan probable es encontrar un electrón con espín arbitrario en un volumen particular mientras el resto de los electrones se encuentran en cualquier lugar del espacio?* (Koch, W., Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* Weinheim: Wiley-VCH. 2001, Cap. 2.2, pp 20). Esta pregunta puede resolver los problemas de intercambio y correlación que otros enfoques no resuelven, y junto con los teoremas de Hohenberg-Kohn [40], dan luz a la DFT.

### 2.3.2. Teoremas de Hohnenberg-Kohn

Los teoremas demostrados en [40] en 1964 representan los pilares de la DFT al día de hoy. Éstos son la prueba de existencia y el principio variacional, y se describen a continuación.

#### Prueba de Existencia

El primer teorema se enfoca en demostrar que la densidad electrónica denota al Hamiltoniano de un sistema, y por ende, el resto de las propiedades del mismo. El artículo original expresa que *un potencial externo  $V_{ext}(\vec{\mathbf{r}})$  es un funcional único de la densidad electrónica, y dado que  $V_{ext}(\vec{\mathbf{r}})$  fija  $\hat{H}$ , el estado base de un sistema de muchas partículas es entonces un funcional único de la densidad electrónica.* La de-

mostración implica asumir que que dos potenciales distintos pueden dar un mismo Hamiltoniano, y llevar la asunción a sus implicaciones en energía. El resultado es inaudito, y el enunciado se prueba por contradicción [38]. Esto se resume en la ecuación 2.7.

$$\rho_0 \rightarrow (N, Z_A, R_A) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi \rightarrow E_0 \quad (2.7)$$

Dado que la energía del estado base del sistema es un funcional de la densidad electrónica, también los son sus componentes. Estos se pueden dividir en dos; los dependientes del sistema  $(N, Z_A, R_A)$  y los independientes. Estos dos se suelen agrupar en un término llamado *Funcional de Hohenberg-Kohn*  $F_{HK}$ .

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{\mathbf{r}}) V_{Ne} d\vec{\mathbf{r}} + F_{HK}[\rho_0] \quad (2.8)$$

El potencial de la ecuación 2.8 es conocido y determinado por el sistema. El segundo término, al ser universal, aplica tanto para un sólo átomo como para estructuras complejas. Desafortunadamente, la naturaleza de este potencial es desconocida y solamente puede ser aproximada.

### Principio Variacional

En la DFT se trabaja con la energía del estado base, y a partir de ahí se calculan las propiedades de un sistema. En palabras, el segundo teorema de Hohenberg y Kohn expresa que el funcional  $F_{HK}$  entrega la energía del estado base si y solo si la densidad electrónica utilizada es la del estado base. De acuerdo al principio variacional, cualquier energía dada es mayor que la del estado base, y por ende, cualquier densidad electrónica dada diferente de la del estado base dará como resultado una energía mayor a esta.

El principio variacional detallado en la sección 2.2.2 expresa que si una función de onda de prueba no es la del estado base, la energía asociada será una cota superior a la energía mínima del sistema. Dado que -como se muestra en la ecuación 2.7- la densidad electrónica tiene asociada un potencial y a su vez una función de onda, este principio puede ser extendido a la densidad electrónica. Una densidad electrónica de

prueba  $\rho_{prueba}(\vec{r})$  define un Hamiltoniano  $\hat{H}$  propio, y a su vez una función de onda  $\Psi$ . Esta función de onda actúa como la función de onda de prueba de la sección 2.2.2, y así, tiene asociada una energía mayor a la energía  $E_0$  del estado base del sistema.

### 2.3.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

A pesar de que los teoremas de Hohenberg Kohn sientan las bases de la DFT moderna, en realidad no dan indicación alguna de cómo resolver un sistema real de muchos cuerpos. El formalismo y sus demostraciones quedan claros. La idea de un funcional que resuelve el problema de la energía de manera certera es irrefutable. Sin embargo, en [40] Hohenberg y Kohn no resuelven el cómo encontrar este funcional, por lo que en realidad, más allá de pruebas de existencia, los teoremas no tienen aportación práctica. En 1965, [41] Kohn y Sham proponen sus llamadas ecuaciones para aproximar este funcional. Proponen tratar la ecuación de Schrödinger con un potencial efectivo, que se define por la ecuación 2.9.

$$v_{eff} = v_{ext} + v_H + v_{XC} \quad (2.9)$$

donde el primer término del lado derecho de la ecuación corresponde al potencial generado por los núcleos atómicos, el segundo al generado por el resto de los electrones, y el tercero al potencial de intercambio y correlación. Kohn y Sham definen el funcional de Hohenberg-Kohn como la suma de la energía cinética, de la repulsión coulombiana -conocida con exactitud-, y el intercambio-correlación, como se muestra en la ecuación 2.10.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.10)$$

Kohn y Sham asumen una energía cinética calculable -a partir de un sistema de electrones no interactuantes-  $T_s[\rho(\vec{r})]$ . Así, se puede definir la energía de intercambio-correlación:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{nci}[\rho] \quad (2.11)$$

En la ecuación 2.11, se le adjudica a  $E_{XC}[\rho]$  un carácter de funcional que contiene todo lo desconocido. En principio, el enfoque de Kohn-Sham es tan exacto como las demostraciones de Hohenberg-Kohn. Sin embargo, estas ecuaciones sientan un acercamiento al funcional  $F[\rho(\vec{r})]$ . Las aproximaciones comienzan al momento de dar una forma explícita a  $E_{XC}$ , aproximaciones que se verán a continuación.

### 2.3.4. Teoría del funcional de la densidad de espín polarizado

En la práctica, la DFT no sólo se basa en densidad electrónica, si no que utiliza además densidades de espín. La variable de densidad electrónica se desdobla en dos, espín arriba y espín abajo. Estas dos densidades, como se muestra en la ecuación 2.12, resultan en la densidad de espín neta.

$$\sigma(r) = \rho \uparrow (r) - \rho \downarrow (r) \quad (2.12)$$

Aunque en un modelo ideal, el potencial en el cuál se mueven los electrones no tiene porque afectar las densidades con espín arriba y espín abajo de manera diferente, la flexibilidad de manejar dos variables en lugar de una permite obtener resultados más certeros. En particular, si se tiene un sistema con electrones desapareados, o si se quieren estudiar las propiedades magnéticas de un material -como en el caso del presente trabajo-, la teoría del espín polarizado debe ser considerada. Las ecuaciones de Kohn-Sham se desdoblan en dos conjuntos, descritos por las variables  $\sigma = \alpha, \beta$ .

### 2.3.5. Aproximaciones al Funcional del Intercambio de Correlación

Una vez que se tiene un formalismo como el de Kohn-Sham, solo es necesario realizar ciertas aproximaciones para poder computar la energía de un sistema. A continuación se describen brevemente las aproximaciones más importantes a este funcional de intercambio de correlación.

### Aproximación de Densidad Local (LDA)

Uno de los funcionales más utilizados, incluido en [41], es el de la densidad local. En este caso, el funcional de intercambio de correlación puede ser descrito de la siguiente manera;

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.13)$$

se asume que existe un *gas de electrones uniforme* que responde a cargas positivas estáticas. El número de electrones y el volumen que ocupan se aproximan al infinito, pero su densidad es un número establecido. Este sistema es una buena aproximación para cristales metálicos, en los que los núcleos se encuentran estáticos y los electrones de conducción se mueven en el potencial creado por estos átomos. Sin embargo, no aproxima de manera correcta moléculas, cristales con baja simetría o sistemas no homogéneos en general.

En la ecuación 2.13, cada energía  $\epsilon_{XC}$  es multiplicada por la densidad electrónica, es decir, por la probabilidad de que se encuentre en ese lugar. La gran ventaja de esta aproximación es que la energía  $\epsilon_{XC}$  puede ser conocida de forma exacta. La densidad  $\epsilon_{XC}$  se puede dividir en  $\epsilon_X + \epsilon_C$ .  $\epsilon_X$  representa la energía de intercambio de un electrón en una densidad uniforme, energía que toma una forma esférica. Por otro lado, a pesar de que no existe una forma explícita para la correlación  $\epsilon_C$ , existen buenas aproximaciones con ayuda de simulaciones de Monte-Carlo. Debido a que, en la cercanía de un átomo, la densidad tiende a ser esférica, la aproximación LDA es una muy buena primera aproximación a un sistema.

### Aproximación del Gradiente Generalizado

El primer cambio significativo a la aproximación LDA, que permitió que la DFT tuviera aplicaciones reales más allá de la física de estado sólido fue la aproximación del gradiente generalizado, o (GGA por sus siglas en inglés). Aquí se comienza a tomar en cuenta no sólo la densidad electrónica, sino el gradiente  $\Delta\rho(\vec{r})$  de la misma. La aproximación se conforma como una aproximación en serie de Taylor, donde la aproximación LDA es el primer término, y se va incrementando información sobre el

sistema conforme se conocen más términos de la densidad. El modelo aparece en la ecuación 2.14.

$$E_{XC}[(\rho_\alpha, \rho_\beta)] = \int \rho \epsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\Delta \rho_\sigma \Delta \rho_{\sigma'}}{\rho_\sigma^{2/3} \rho_{\sigma'}^{2/3}} d\vec{r} + \dots \quad (2.14)$$

Este primer acercamiento al gradiente no fue tan exitoso como se esperaba, pues sólo es válido para sistemas que varían tenuemente. Sin embargo, a partir de él surgen una familia de aproximaciones llamadas GGA, que toman la siguiente forma,

$$E_{XC}[(\rho_\alpha, \rho_\beta)] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \Delta \rho_\alpha, \Delta \rho_\beta) \quad (2.15)$$

La forma explícita de la contribución del gradiente de la densidad toma diversos parámetros. En algunos casos, toma parámetros calibrados experimentalmente, y en otros, son puramente teóricos, tomando en cuenta características de la densidad.

### 2.3.6. El Cálculo Autoconsistente

Para resolver como tal un cálculo de DFT, es necesario resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. La forma de llegar a la energía  $E_0$  del sistema debe de ser *autoconsistente*, es decir que el resultado cumple con todas las ecuaciones del sistema. Para ello, se debe de encontrar el potencial de Kohn-Sham correspondiente a la densidad de carga de prueba  $\rho_{prueba}$ . Con este potencial, se calculan los orbitales propios de las ecuaciones de Kohn-Sham. Nuevamente, a partir de éstos se puede encontrar una densidad de carga de salida. A continuación, se construye una nueva densidad de carga. Ésta es una combinación lineal de la densidad de prueba anterior y la densidad de carga de salida.

El proceso se repite hasta que la diferencia entre densidades sea menor a un criterio de convergencia, y por ende, se puede calcular la energía base del sistema con cierto grado de exactitud. En este momento, se ha encontrado la nube electrónica del sistema.

En el presente trabajo se utiliza el software Quantum ESPRESSO [44] (QE). Para

generar la densidad de carga de prueba, QE utiliza funciones de onda que se resuelven por medio de conjuntos base de ondas planas y pseudopotenciales. A continuación se describen ambos conceptos.

### Ondas Planas y Espacio Recíproco

Los problemas que conciernen a la DFT se resuelven en el espacio recíproco, es decir, en el espacio de los momentos. En este espacio, los problemas se resuelven en términos de un vector de onda  $\vec{k}$ . En este espacio, se crean ondas planas, representadas con la expresión  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , donde  $\vec{r}$  se refiere a la posición.

Para calcular la energía de un sólido por medio de DFT, las funciones de Kohn-Sham se expanden en una serie de ondas planas. Para sistemas no periódicos, como superficies e interfaces, se utiliza una supercelda. En una *celda cristalina*, se coloca una superficie. Aunque el sistema se calcula como periódico, el espacio vacío entre los slabs evita la interacción entre ellas generada por la periodicidad artificial.

### Pseudopotenciales

Los pseudopotenciales son una descripción del comportamiento de los electrones de valencia en un átomo. Son utilizados para eliminar la gran cantidad de funciones de onda que serían necesarias para describir estos electrones cerca del núcleo. A partir de parámetros experimentales y de diferentes aproximaciones, los núcleos atómicos se modelan junto con los electrones de valencia, es decir, remueve el efecto de estos electrones fuertemente amarrados al núcleo por un potencial suave. Esto permite minimizar el costo computacional de modelar electrones que no interaccionan con el resto del cristal.

# Capítulo 3

## Metodología y Detalles Computacionales

### 3.1. Determinación de la Superficie CoGa(0 0 1)

El primer paso para determinar la superficie más estable fue encontrar la estructura optimizada del CoGa en bulto. A partir de esta estructura, se encontró la superficie (0 0 1) y se construyó. Para ello, se asumió una película delgada que tuviera dos superficies equivalentes y comportamiento de bulto en el centro. De esta manera, se tiene simetría de inversión, minimizando el costo computacional y calculando de forma más eficiente la energía de la superficie.

Se propusieron una serie de reconstrucciones  $1 \times 1$  y  $1 \times 2$  de la superficie, teniendo superficies terminadas en Galio y en Cobalto. Asimismo, se consideraron adátomos y sustituciones en distintas posiciones de alta simetría, para poder tener una gama completa de condiciones experimentales.

Una vez generadas y evaluadas estas superficies, se procedió a comparar su estabilidad. Dado que entre ellas tienen diferente número y estequiometría de especies atómicas, es necesario aplicar un formalismo de energía de formación de superficie -descrito en el apéndice A-. Una vez aplicado el formalismo, se encontraron las estructuras más estables en diferentes condiciones de crecimiento.

Ya que se identificó la superficie más estable, esta se caracterizó. Primero, se le

calculan las propiedades electrónicas a través de la densidad de estados, y se tomaron imágenes de su densidad de espín. Adicionalmente, se simularon imágenes STM utilizando la aproximación de Tersoff-Haffman [43] con la punta a 2 Å de la superficie. Finalmente, se describieron los momentos magnéticos del material, para entender el efecto de la superficie en los átomos expuestos.

### 3.2. Interfase MnGa(0 0 1)/CoGa(0 0 1)

A partir de las respectivas caracterizaciones de las superficies (0 0 1) del MnGa[29] y del CoGa, se sabe que las más estables son las superficies sin imperfecciones, es decir, sin sustituciones, vacancias ni adátomos. Al igual que con las superficies, se tomaron en cuenta una serie de estructuras posibles. Las estructuras de interfase probadas fueron Ga/Mn/Co/Ga, Ga/Mn/Ga/Co/Ga y Ga/Mn/Ga/Ga/Co/Ga. Se trataron en las posiciones *hole* y *top*.

Así como en la obtención de la superficie del CoGa, se propusieron bloques con simetría de inversión. En el centro se tiene un bulto grande de CoGa, y sobre éste se deposita MnGa. El parámetro de red se ajusta al del CoGa (la diferencia es de 0.13 Å, o de 4.5 puntos porcentuales), dado que éste es el sustrato. El crecimiento se simula de forma epitaxial.

Dado que no todas las estructuras tienen un mismo número de átomos, se aplicó el formalismo de energía de formación de interfases, descrito en el apéndice B. Dicho formalismo ayuda a estudiar la estabilidad de las interfases bajo diferentes condiciones de crecimiento.

Se seleccionaron las interfases más estables, y se llevaron a cabo una serie de caracterizaciones. La estructura atómica se comparó directamente con [16]. Se describió la estructura magnética del material y la densidad de estados electrónicos, así como su densidad de espín.

### 3.3. Detalles Computacionales

Se utilizó la teoría de DFT con espín polarizado, tal y como se encuentra implementada en el paquete Quantum ESPRESSO [44]. Los estados de Kohn-Sham fueron expandidos en un conjunto de ondas planas con una energía de corte de 40 Ry, y una expansión de densidad de carga de 320 Ry. Las energías de intercambio y correlación fueron tratadas con la aproximación GGA, utilizando un funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [45]. Las interacciones electrón-ion son tratadas con potenciales ultrasuaves[46]. Para las integraciones en la zona de Brillouin [47], se utiliza un mallado Monkhorst-Pack con puntos k -centrados en gamma- de  $9 \times 9 \times 1$  para la estructura superficial del CoGa, y  $6 \times 6 \times 1$  para la interfase. Para los cálculos de potenciales químicos de bultos, se utilizaron mallados acordes. El criterio de optimización estructuras geométricas es que las fuerzas totales sean menores a  $1 \times 10^{-3}$  Ry/a.u. El vacío utilizado en las estructuras de superficie fue de 20 Å, para prevenir interacción de las estructuras en la dirección z (perpendicular a la interfase). Para llevar a cabo las caracterizaciones de las estructuras encontradas como estables, se utilizan mallados  $18 \times 18 \times 2$  y  $12 \times 12 \times 2$  para las superficies e interfases, respectivamente.

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1. Análisis de estabilidad termodinámica

#### Superficie CoGa (0 0 1)

Se generaron un total de 13 superficies. Todas fueron relajadas estructuralmente sin ninguna restricción -estructural o de espín-, y su energía total fue evaluada. El formalismo de energía de formación de superficies ayuda a obtener los resultados que se muestran en la figura 4.1. En la misma figura se describen las estructuras formadas, con la siguiente nomenclatura: *terminación\_de\_superficie.átomo\_posición\_de\_átomo*, dónde la B corresponde a una posición *bridge*, la T a una posición *top*, la H a una posición *hole*, y la S a una sustitución superficial. Por otra parte, en la figura 4.4 y en la tabla 4.1 se describe la estructura encontrada.

Como se puede observar, en la figura 4.1, en general, la superficie tiende a ser más estable con átomos de Galio en ella. Por otro lado, de manera general, los adátomos en posiciones *hole* son más estables que en el resto de las posiciones. Las estructuras más inestables son las terminadas en Cobalto con adátomos de Cobalto, en algunos casos, aún en condiciones ricas en Cobalto. Entre las superficies con adátomos, se puede observar que la más estable es la terminada en Galio con un adátomo de Galio en posición *hole*, confirmando ambas tendencias.

Sin embargo, en ninguna condición de crecimiento hay una superficie más estable

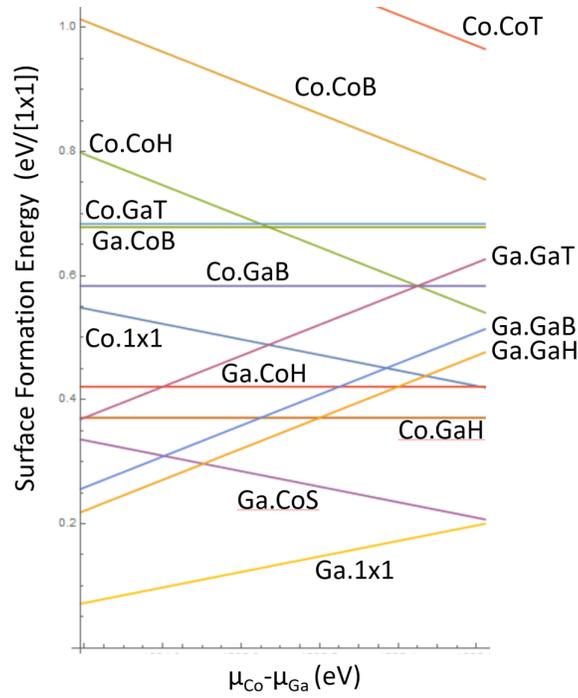


Figura 4.1: Resultados del formalismo de energía de formación de superficies para el  $\text{CoGa}(0\ 0\ 1)$ . El extremo izquierdo corresponde a condiciones ricas en Galio, y el extremo derecho a condiciones ricas en Cobalto. Los límites corresponden a las condiciones en las que existe la aleación  $\text{CoGa}$ ,  $-H_f^{\text{CoGa}} \leq \Delta\mu \leq H_f^{\text{CoGa}}$ . Fuera de estos límites, ya no se forma la estructura deseada.

que la limpia terminada en Galio. Esto concuerda con resultados y estudios previos que demuestran superficies terminadas en Galio como superficies estables [29, 27, 30, 35]. Además, el resultado es favorable con [16], donde se reporta una interfase  $\text{Mn}/\text{Ga}/\text{Co}$ , pues se tendría inicialmente una superficie limpia terminada en Galio para posteriormente depositar  $\text{MnGa}$ .

Sin embargo, la superficie terminada en Galio con una sustitución de Cobalto se acerca a la estabilidad en condiciones ricas en Cobalto. No llega a ser más estable que la limpia terminada en Galio, pero el resultado sugiere que, en reconstrucciones más grandes, una impureza o sustitución de Cobalto puede ser estable (es decir, una menor concentración de sustituciones). Además, esta relativa estabilidad en condiciones ricas en Cobalto explica la segregación de Cobalto reportada en [34].

El resto de la caracterización, discutida posteriormente, se aplica a esta superficie encontrada como estable.

### Interfase CoGa(0 0 1)/MnGa(0 0 1)

Las tres interfaces propuestas fueron relajadas estructuralmente. En el caso de la interfase Mn/Ga/Ga/Co, la relajación estructural muestra que la interfase no se forma, pues los átomos de Galio se repelen entre sí. En las interfaces Mn/Co y Mn/Ga/Co los átomos se enlazan satisfactoriamente. Al aplicar el formalismo de energías de formación de interfaces, se obtienen los planos que se muestran en la figura 4.2. Las esquinas de estos planos corresponden a los límites de  $\Delta\mu$ :  $-H_f^{CoGa} \leq \Delta\mu \leq -H_f^{CoGa}$  para el CoGa y  $-H_f^{MnGa} \leq \Delta\mu \leq -H_f^{MnGa}$  para el MnGa.

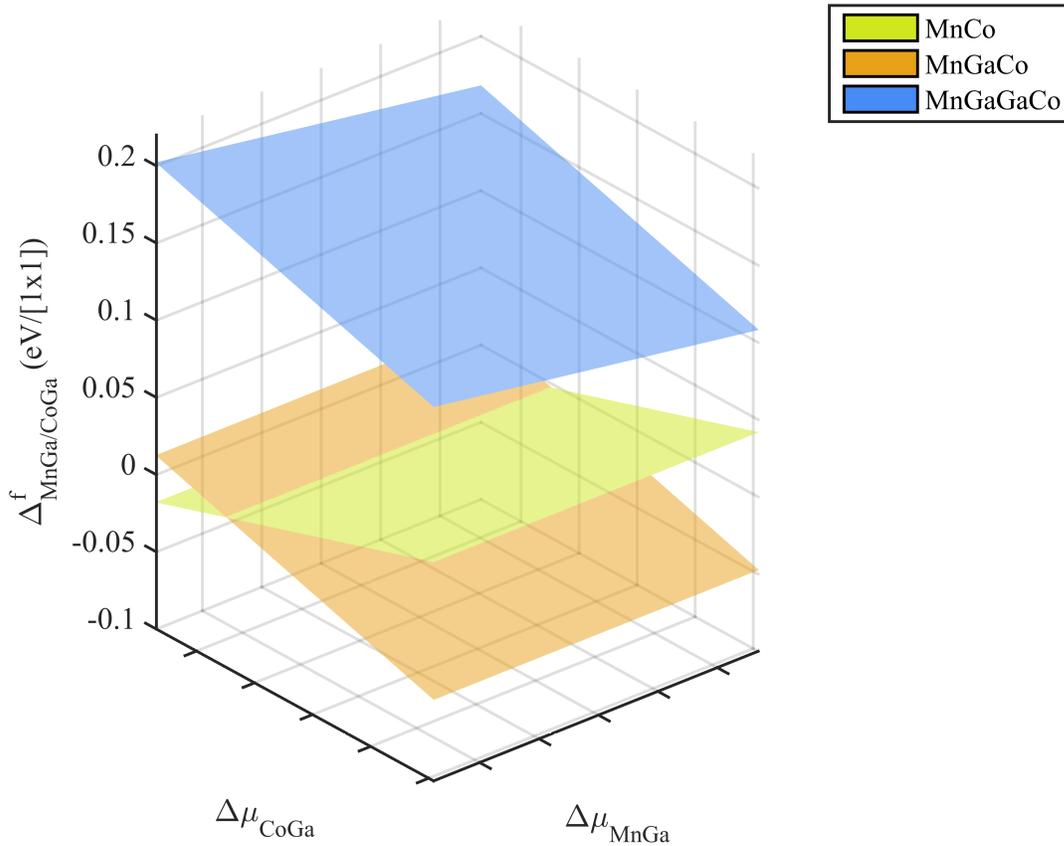


Figura 4.2: Planos resultantes del análisis de estabilidad por medio del formalismo de energías de formación de interfaces. Ambos ejes están definidos en términos de Ga-Co/Mn, es decir que el extremo izquierdo de los ejes  $x$  y  $y$ , representa condiciones ricas en Co o Mn respectivamente, y el extremo derecho condiciones ricas en Ga.

En la figura 4.2 se puede apreciar claramente que la interfase Mn/Ga/Ga/Co no es

estable, pues se encuentra notoriamente por encima -en términos energéticos- de las otras dos interfaces. Los planos por encima de 0 eV en energía representan estructuras desfavorables respecto a las películas de MnGa y CoGa por separado. Por otra parte, estructuras por debajo de 0 eV representan estructuras favorables a formarse -como es el caso de las interfaces Mn/Ga/Co y Mn/Co-. Para apreciar mejor las diferentes condiciones de crecimiento de las interfaces, los planos de la figura 4.2 son proyectados en la figura 4.3.

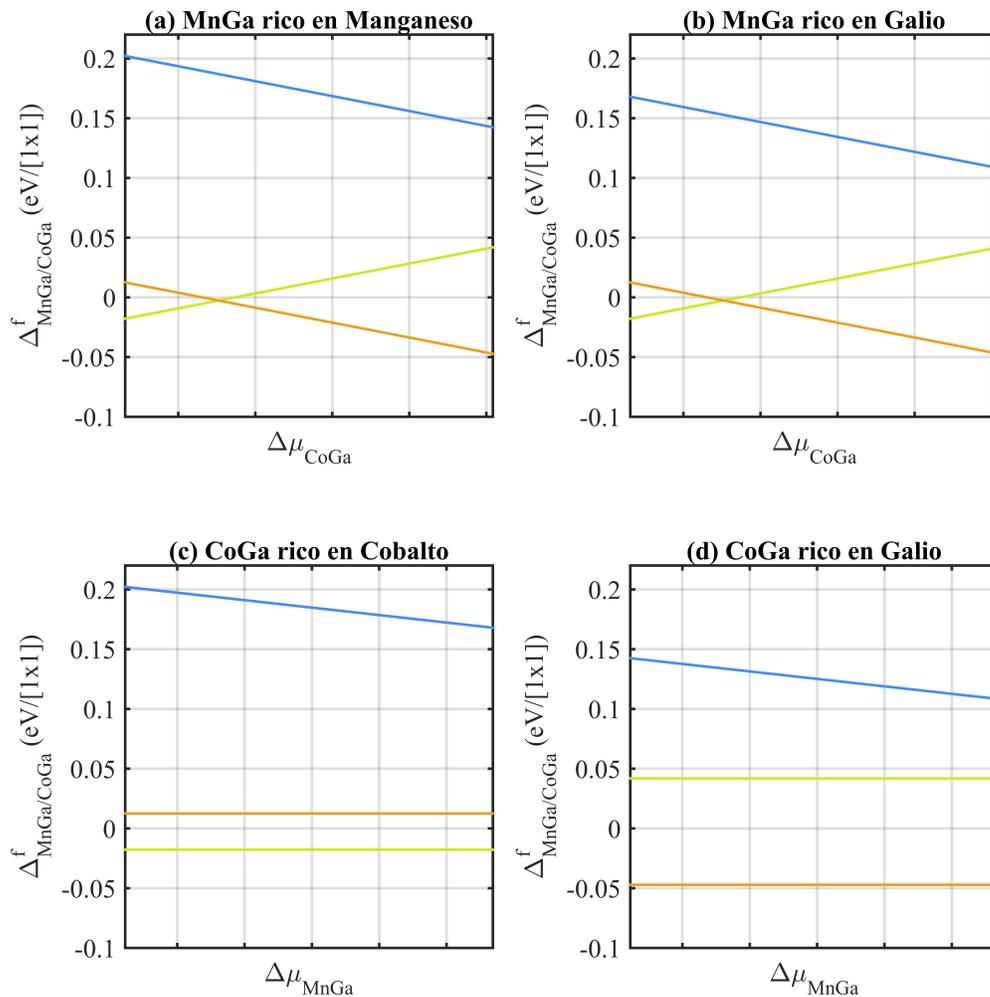


Figura 4.3: Planos resultantes del análisis de estabilidad por medio del formalismo de energías de formación de interfaces.

En la figura 4.3 se puede observar la dependencia de una película respecto a

condiciones estáticas en la otra. Como es de esperarse, en ambos casos la interfase Mn/Ga/Ga/Co tiende a ser más estable para condiciones ricas en Ga (tanto en el crecimiento de CoGa como en el de MnGa), pero sin llegar a ser estable. También se puede ver -por las pendientes de las curvas- que, en las interfases estables (Mn/Co y Mn/Ga/Co), las condiciones de crecimiento del MnGa no juegan realmente un papel importante en la formación de la interfase. Es la superficie del CoGa la que gobierna el proceso. Sin embargo, la estabilidad de la interfase Mn/Co sugiere la formación de una aleación CoMn en la interfase.

A continuación se describen la estructura y las propiedades electrónicas y magnéticas de ambas interfases estables.

## 4.2. Descripción Estructural

### Superficie CoGa (0 0 1)

En la figura 4.4 se puede ver la estructura atómica encontrada como más estable, la limpia terminada en Galio. Además, se pueden ver identificados los átomos a estudiar y las distancias interatómicas. Asimismo, en la tabla 4.1 se encuentra la información sobre las distancias interatómicas de interés, donde la distancia  $d_n$  se refiere a la distancia del átomo  $n$  al átomo  $n+1$ .

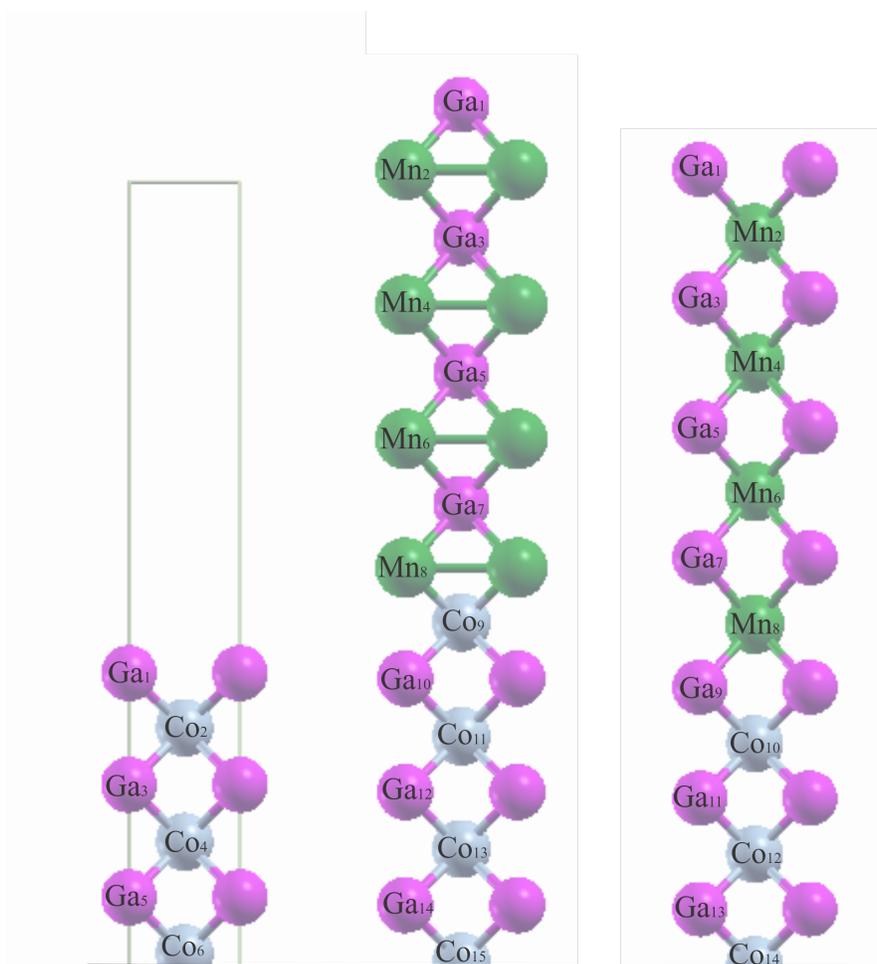


Figura 4.4: Estructuras termodinámicamente estables de la superficie del CoGa, e interfaces Mn/Co y Mn/Ga/Co. En azul se muestran los átomos de Cobalto, en morado los de Galio, y en verde los de Manganese. Las estructuras mostradas parten del eje de inversión. Los átomos se encuentran etiquetados para su posterior estudio.

Como se puede observar en la tabla 4.1 y en la figura 4.4, el comportamiento del bulto -una distancia de  $2.50 \text{ \AA}$  entre átomos de Galio y Cobalto- se logra recrear en el modelo de la superficie, como lo demuestra la distancia  $d_5$ . También se puede observar un ligero desorden en el área de la superficie, pues las distancias interatómicas cambian. Sin embargo, este cambio es mínimo, en el orden de los  $0.02 \text{ \AA}$ , manteniendo la estructura.

Superficie			
M. Magnético ( $\mu_B$ )		Distancia (Å)	
$Ga_1$	0.19	$d_1$	2.48
$Co_2$	0.67	$d_2$	2.52
$Ga_3$	-0.01	$d_3$	2.52
$Co_4$	0.14	$d_4$	2.50
$Ga_5$	0.00	$d_5$	2.50
$Co_6$	0.07	–	–

Tabla 4.1: Momento magnético y distancias interatómicas para la superficie (0 0 1) del CoGa.

### Interfase CoGa(0 0 1)/MnGa(0 0 1)

En la figura 4.4 se muestran las estructuras atómicas de las interfases estables, con sus respectivas regiones delimitadas. En la tabla 4.2 se pueden ver resumidas las distancias interatómicas de dichas estructuras.

Mn/Ga/Co				Mn/Co			
M. Magnético ( $\mu_B$ )		Distancia (Å)		M. Magnético ( $\mu_B$ )		Distancia (Å)	
–	–	–	–	$Ga_1$	0.032	$d_1$	2.65
$Ga_1$	0.03	$d_1$	2.64	$Mn_2$	2.82	$d_2$	2.89
$Mn_2$	2.83	$d_2$	2.66	$Ga_3$	-0.07	$d_3$	2.68
$Ga_3$	-0.07	$d_3$	2.66	$Mn_4$	2.66	$d_4$	2.67
$Mn_4$	2.61	$d_4$	2.66	$Ga_5$	-0.07	$d_5$	2.68
$Ga_5$	-0.07	$d_5$	2.66	$Mn_6$	2.66	$d_6$	2.64
$Mn_6$	2.62	$d_6$	2.68	$Ga_7$	-0.07	$d_7$	2.63
$Ga_7$	-0.73	$d_7$	2.69	$Mn_8$	2.89	$d_8$	2.48
$Mn_8$	2.69	$d_8$	2.63	$Co_9$	1.17	$d_9$	2.50
$Ga_9$	-0.04	$d_9$	2.52	$Ga_{10}$	-0.03	$d_{10}$	2.53
$Co_{10}$	-0.27	$d_{10}$	2.50	$Co_{11}$	0.05	$d_{11}$	2.50
$Ga_{11}$	0.00	$d_{11}$	2.52	$Ga_{12}$	0.00	$d_{12}$	2.52
$Co_{12}$	0.14	$d_{12}$	2.50	$Co_{13}$	0.11	$d_{13}$	2.50
$Ga_{13}$	0.00	$d_{13}$	2.51	$Ga_{14}$	0.00	$d_{14}$	2.50
$Co_{14}$	-0.14	–	–	$Co_{15}$	0.02	–	–

Tabla 4.2: Momentos magnéticos y distancias interatómicas para las interfases encontradas como termodinámicamente estables.

En la tabla 4.2, en cuanto a las distancias interatómicas, la interfase Mn/Ga/Co presenta una transición suave del MnGa al CoGa. Nuevamente se recrean las distancias del bulto CoGa en la estructura. Se puede ver que el Galio  $Ga_9$  se enlaza con el  $Mn_8$  y el  $Co_{10}$  a distancias que corresponden a los respectivos bultos (tabla C.1). También se puede observar que, a pesar de que el parámetro de red del MnGa se ajusta al del CoGa, la distancia interatómica es ligeramente menor a la del bulto, lo que se debe a la influencia del CoGa.

Por otra parte, la interfase Mn/Co muestra más desorden. El comportamiento del CoGa no cambia, pero el enlace Mn-Co es más corto que el de los respectivos bultos, nuevamente, sugiriendo una fuerte interacción entre ambos metales. Las distancias interatómicas del MnGa muestran más desorden que en la interfase del Mn/Ga/Co, pero la variación nuevamente es menor a 0.1 Å.

En la figura 4.5 se puede observar la estructura encontrada como termodinámicamente estable Mn/Ga/Co, en comparación directa con [16].

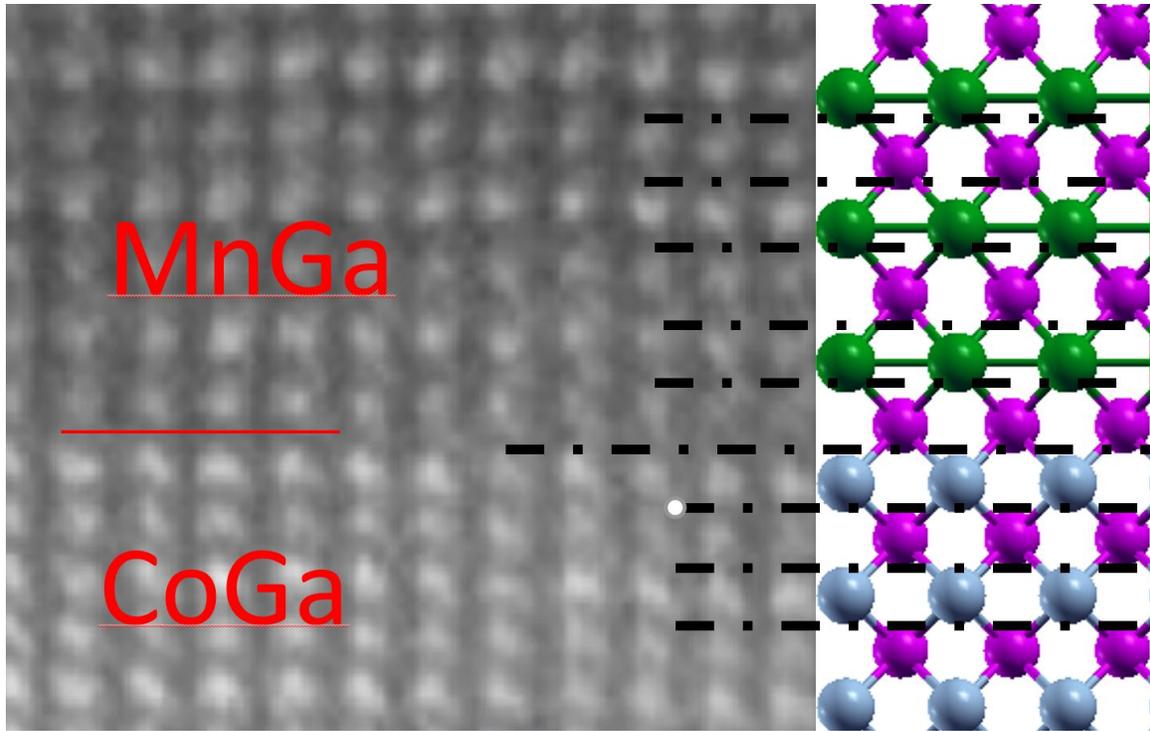


Figura 4.5: Imagen HR-TEM de la interfase  $\text{MnGa}(0\ 0\ 1)/\text{CoGa}(0\ 0\ 1)$  experimentalmente obtenida en [16] empatada con la estructura encontrada como estable. En azul se muestran los átomos de Cobalto, en morado los de Galio, y en verde los de Manganese. La línea roja demuestra la interfase reportada.

Las estructuras obtenidas teórica y experimentalmente coinciden, tanto en la región de CoGa como en la región de MnGa. Esto comprueba la predicción teórica sobre la estructura más estable a obtener.

## 4.3. Propiedades Electrónicas

### 4.3.1. Densidad de Estados

#### Superficie CoGa (0 0 1)

Para conocer las propiedades electrónicas del sistema, se obtuvo una gráfica de densidad de estados con espín polarizado. Las densidades de estados se pueden apreciar en la figura 4.6. En esta figura aparecen las densidades de estados totales del sistema con espín arriba y con espín abajo.

Para comprender mejor el efecto de la superficie en los momentos magnéticos, se grafican también las densidades de estados de los átomos de Galio (primera capa), Cobalto (segunda capa) ( $Ga_1$  y  $Co_2$ ) en superficie, y se comparan con sus respectivas contrapartes en bulto ( $Ga_5$  y  $Co_6$ ). Dado que los fenómenos de interés son las diferencias en densidades de espín arriba y abajo, para los átomos se grafica dicha diferencia.

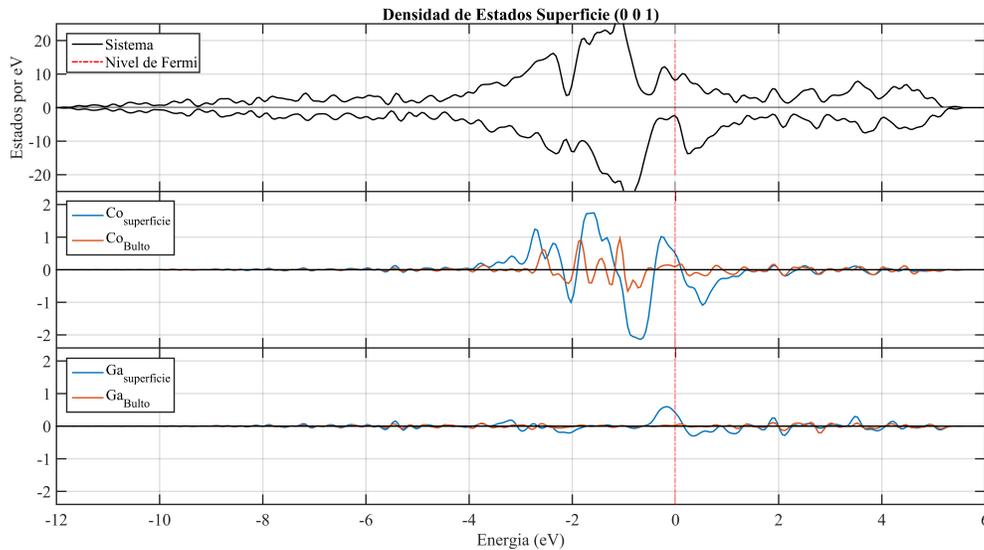


Figura 4.6: Densidades de estados de espín arriba y espín abajo para la superficie del CoGa. Adicionalmente, se grafica la diferencia de estados de espín arriba y abajo para los átomos de Galio y Cobalto, tanto en superficie como en bulto. La línea roja vertical corresponde al nivel de Fermi.

Como se puede observar en la figura 4.6, el sistema completo es metálico. Esto es de esperarse, dado que la aleación en bulto también lo es. Se puede apreciar que en el nivel de Fermi, los estados son mayoritariamente espín arriba. En las densidades de estados del Cobalto se puede observar que el Cobalto en bulto tiene estados ocupados tanto espín arriba como espín abajo, pero mayoritariamente arriba lo que le da una pequeña magnetización al sistema. Particularmente en el nivel de Fermi, el Cobalto en bulto aporta estados casi iguales espín arriba que espín abajo. Sin embargo, el Cobalto en superficie tiene más estados espín arriba. En el caso del Galio en bulto el aporte a la magnetización es casi nulo. Por el contrario, en la densidad de estados del Galio en superficie se puede ver una señal en el nivel de Fermi con más estados espín

arriba que abajo. Esta señal aparece porque el Galio en la superficie tiene un menor número de vecinos que el Galio en bulto.

Para complementar la información de estas imágenes, se tomaron imágenes de densidad de espín, que se presentan en la sección 4.3.2.

### Interfase MnGa(0 0 1)/CoGa(0 0 1)

De igual manera que en la superficie, en las figuras 4.8 y 4.7 se encuentran las densidades de estados del sistema completo (junto con las de cada aleación por separado), y la diferencia de estados espín arriba con espín abajo para los átomos de Galio, Manganeseo y Cobalto tanto en la zona de interfase como en sus respectivos bultos.

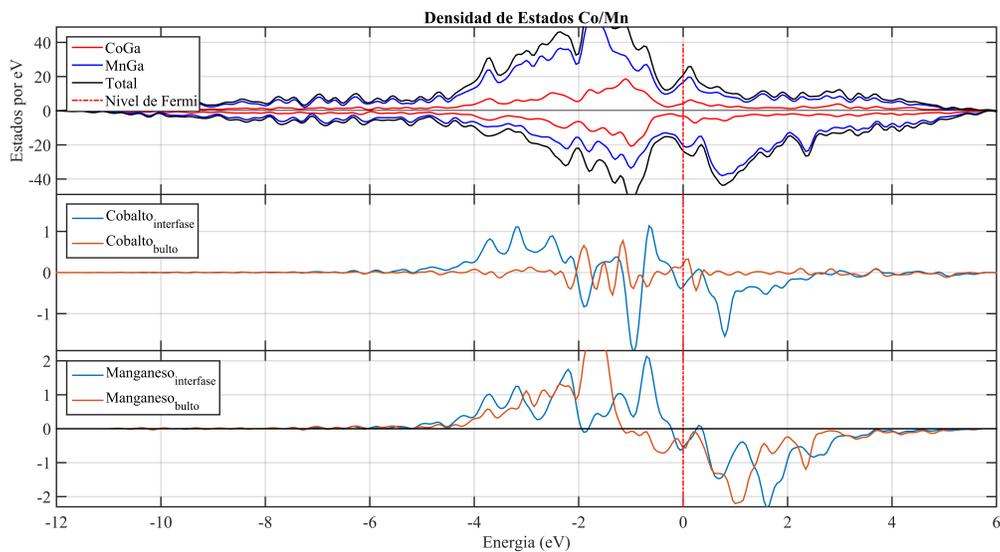


Figura 4.7: Densidad de estados con espín polarizado para la interfase Mn/Co. En negro se encuentran los estados del sistema completo, en rojo los del CoGa, y en azul los del MnGa. Adicionalmente, se grafica la diferencia de estados de espín arriba y abajo para los átomos de Manganeseo y Cobalto, tanto en la interfase como en bulto. La línea roja vertical corresponde al nivel de Fermi.

De la figura 4.7 se puede ver que el sistema completo es metálico. Al observar las diferencias en el átomo de cobalto, se puede ver que el átomo en bulto sigue la tendencia del CoGa. Sin embargo, el átomo en la zona de la interfase presenta en general mayor densidad de estados que el átomo del bulto, estados que en su gran

mayoría se deben a los orbitales  $d$ . Además, presenta una mayor polarización de espín, lo que le confiere un mayor momento magnético.

En el caso del átomo de Manganeso, las diferencias en la densidad de estados del átomo en bulto al átomo en superficie son menos notorias que en Cobalto. Nuevamente, la gran mayoría de las aportaciones se deben a orbitales  $d$ . El Manganeso en la región de interfase presenta más estados espín arriba que espín abajo en la región cercana al nivel de Fermi (de -1 menos -0.2 eV), a diferencia del Manganeso en bulto, que en esta región presenta polarización de espín abajo.

Particularmente en esta región cercana al nivel de Fermi, las densidades de estados del Cobalto y del Manganeso en interfase tienen una forma muy similar, aunque con las señales más fuertes en el átomo de Manganeso. Ambas densidades son mayoritariamente contribuciones de orbitales  $d$ . Esta información, junto con una distancia interatómica relativamente pequeña, hablan de una fuerte interacción entre el Manganeso y el Cobalto.

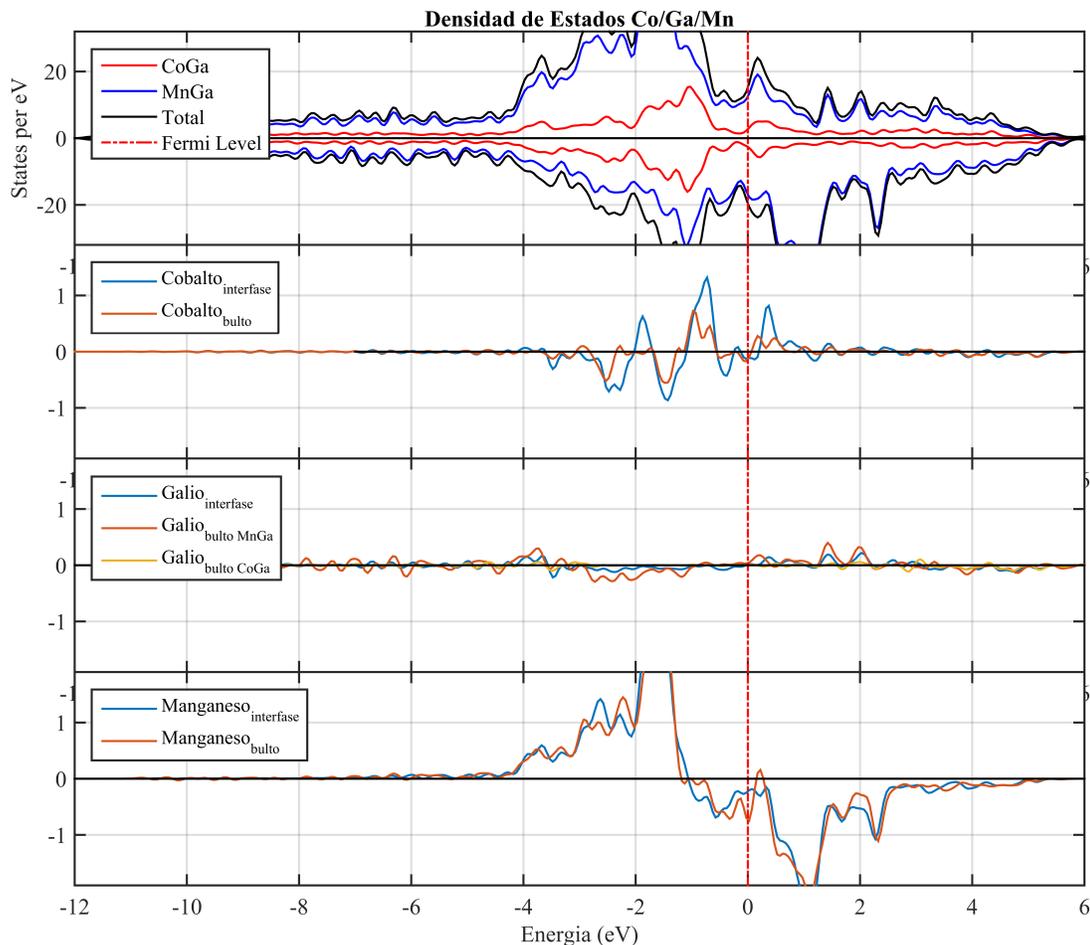


Figura 4.8: Densidades de estados con espín polarizado para la interfase Mn/Ga/Co. En negro se encuentran los estados del sistema completo, en rojo los del CoGa, y en azul los del MnGa. Adicionalmente, se grafica la diferencia de estados de espín arriba y abajo para los átomos de Manganese, Galio y Cobalto, tanto en la interfase como en bulto. La línea roja vertical corresponde al nivel de Fermi.

En la figura 4.8 se puede observar que la densidad de estados del sistema completo tiene una forma muy similar en ambas interfaces. Sin embargo, al comparar las densidades de estados de los tres átomos en bulto y en interfase, no hay diferencias notorias.

En el caso del Cobalto, el átomo en interfase tiene una forma muy similar, únicamente con señales más acentuadas. En el caso de los átomos de Manganese, ni la forma ni la intensidad cambian notablemente. Finalmente, en el caso del Galio tampoco hay un cambio notorio. Todas las aportaciones son en mayoría de orbitales  $d$ , y

se puede observar que el Galio casi no aporta estados. Estas similitudes entre bulto e interfase hablan de una poca interacción entre ambos materiales, lo que indica que el cambio en la heteroestructura sucede de manera gradual.

Para complementar la información de esta sección, a continuación se presentan imágenes de densidad de espín.

### 4.3.2. Imágenes de Densidad de Espín

Las imágenes de densidad de espín permiten visualizar la nube electrónica con espín polarizado. En la figuras 4.9, 4.10a y 4.10b se pueden observar estas densidades, con la densidad de espín arriba en rojo y la densidad de espín abajo en azul.

#### Superficie CoGa (0 0 1)

A continuación se reporta la densidad de espín de la superficie del CoGa.

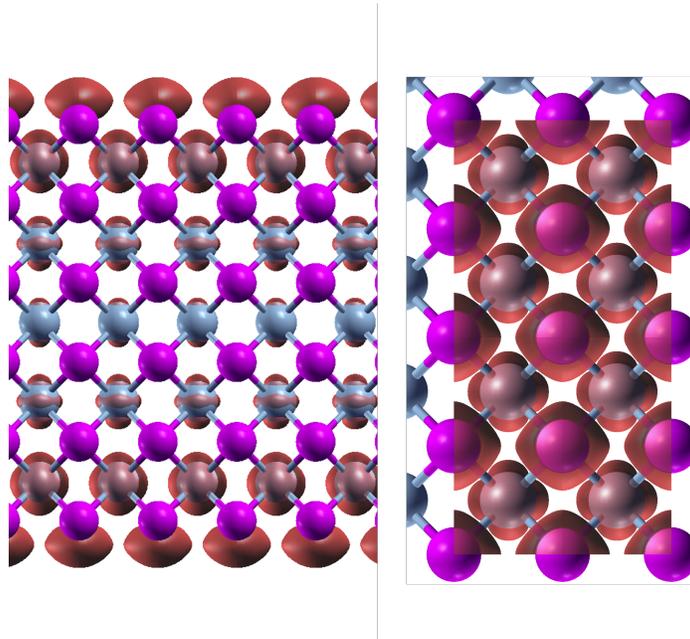


Figura 4.9: Imágenes de densidad de espín de la superficie (0 0 1) del CoGa, vista lateral (izquierda) y vista superior (derecha). La densidad roja representa densidad espín arriba. En azul se muestran los átomos de Cobalto, en morado los de Galio.

Note que los átomos de Galio en bulto casi no aportan estados, ni espín arriba, ni espín abajo 4.9. Por el contrario, el átomo de Galio en la superficie aporta estados espín

arriba altamente localizados, apuntando hacia el espacio vacío. Esta señal corresponde a la observada en la sección 4.3.1, figura 4.6 en el Galio en superficie. En la figura 4.9 se corrobora la existencia de esta señal, y además, por su alta localización, se puede saber que se debe al menor número de vecinos.

De manera similar, el átomo de Cobalto aporta lo esperado en la sección de bulto (aunque con un comportamiento ferromagnético). Por el contrario, el Cobalto en superficie aporta una mucho mayor densidad de estados espín arriba que los átomos del bulto, lo que también concuerda con la figura 4.6. La imagen con la vista superior resalta el acomodo espacial de esta densidad de estados.

### **Interfase MnGa(0 0 1)/CoGa(0 0 1)**

A continuación se muestran las densidades de espín para ambas interfaces estables.

Nuevamente, las imágenes de densidad de espín se complementan con las gráficas de densidad de estados. En el caso de la interfase Mn/Co, figura 4.10a, se puede observar claramente la fuerte interacción del Manganeso con el Cobalto. Como se muestra en la figura 4.7, sección 4.3.1, el Manganeso en la región de la interfase tiene más estados ocupados que en la región del bulto. Asimismo, se observa que esta densidad de espín es menos localizada que la del bulto, y colinda con la del Cobalto en la región de interfase.

Por otra parte, en la figura 4.10b se observa que ambas películas recrean sus comportamientos en bulto casi inalterados. Esto también coincide con la figura 4.8, sección 4.3.1. La única interacción notable es en el Galio situado justo en la interfase, que tiene ligeramente más estados espín abajo que en el bulto de Manganeso. Por otra parte, el Manganeso no varía su densidad de espín, y el Cobalto recupera su comportamiento paramagnético.

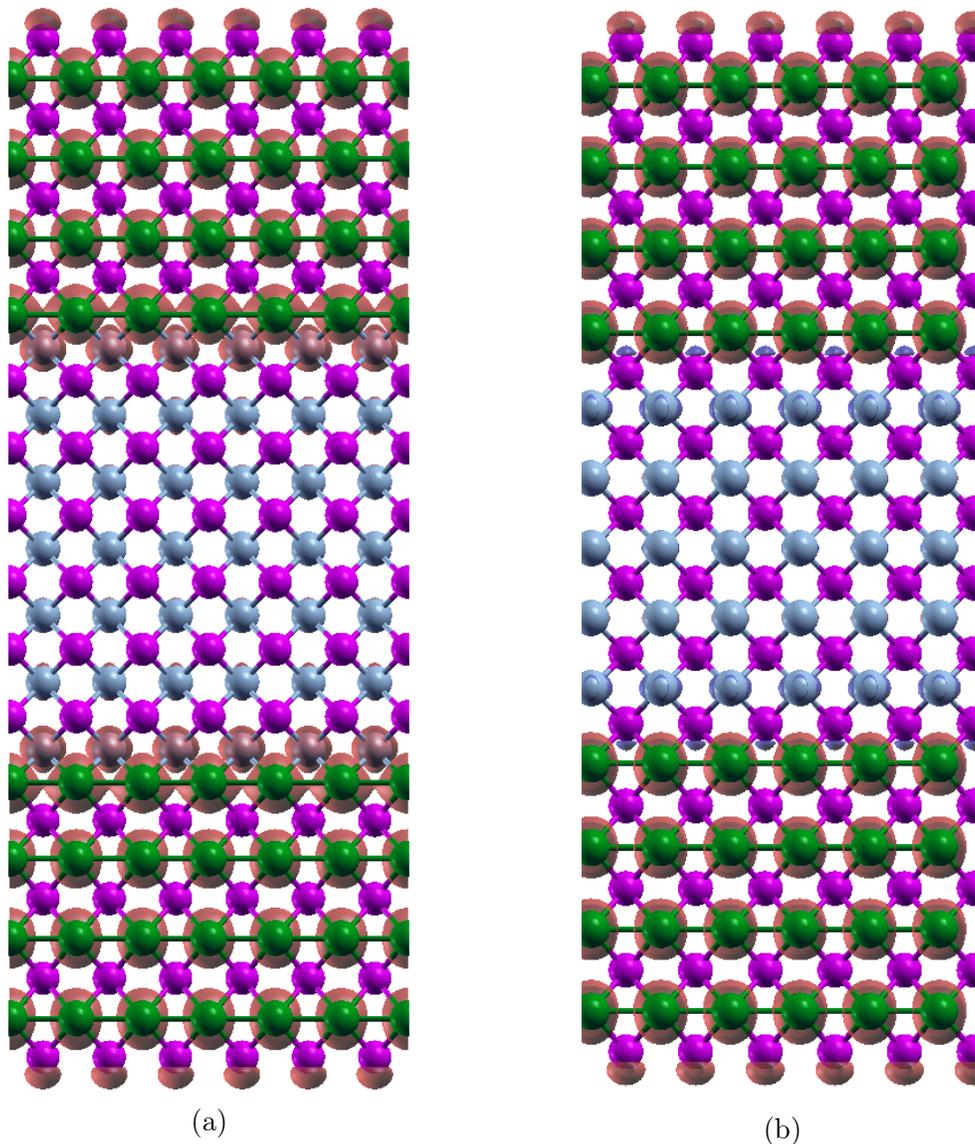


Figura 4.10: Imágenes de densidad de espín, (a) interfase Mn/Co, e (b) interfase Mn/Ga/Co. En azul se muestran los átomos de Cobalto, en morado los de Galio, y en verde los de Manganese. En rojo aparece la densidad espín arriba, y en azul la densidad espín abajo.

### 4.3.3. Imágenes STM

#### Superficie CoGa(0 0 1)

Con la finalidad de comparar con futuros trabajos experimentales, se incluyen imágenes simuladas, por el método de Tersoff-Hamman [43].

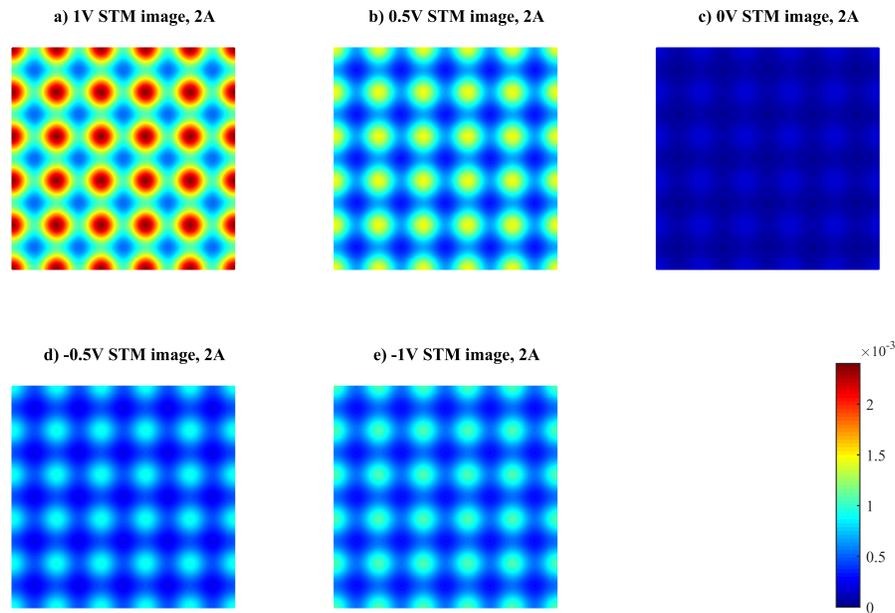


Figura 4.11: Imágenes simuladas STM de la superficie más estable del CoGa, tomadas a una distancia punta-superficie de 2 Å. Los sitios más brillantes corresponden a las posiciones atómicas del Galio.

La figura 4.11 confirma la densidad de estados altamente localizada del Galio. Como es de esperarse, con una polarización de 1 V, se captan todos los estados ocupados que se encuentran en el Galio en este rango. Con una polarización de 0.5 V, capta aún algunos de estos estados. Con 0 V, como es de esperarse, no capta nada. Por otra parte, con polarizaciones de -0.5 y -1 V, se captan los estados ocupados, es decir, la señal que aparece en la figura 4.6.

Por la alta localización de los estados del Galio, estos opacan a los estados del Cobalto. Por ende, no hay mucho cambio en el brillo con la variación de la polarización.

## 4.4. Propiedades Magnéticas

Dado que ambos materiales tienen propiedades magnéticas, es de utilidad estudiar los cambios en las mismas. Para ver los efectos de superficie y de interfase en las propiedades magnéticas de ambos materiales, se resumen los momentos magnéticos de cada átomo en las tablas 4.1 y 4.2, para la superficie CoGa más estable y para ambas interfases termodinámicamente estables, respectivamente.

### Superficie CoGa(0 0 1)

En la tabla 4.1, la estructura pierde su alineamiento paramagnético. Dado el reducido número de vecinos que presenta el Galio superficial, el Galio se magnetiza de casi 0 a  $0.1938 \mu_B$ . Este efecto influye en el Cobalto superficial, que también aumenta su magnetización en bulto considerablemente (de  $0.1684 \mu_B$  a  $0.6745 \mu_B$ ).

Conforme los átomos se alejan de las capas superficiales, van perdiendo su magnetización inducida por la superficie, y comienzan a recuperar el comportamiento del bulto.

### Interfase MnGa(0 0 1)/CoGa(0 0 1)

En cuanto al comportamiento de la interfase Mn/Ga/Co, se puede observar que ninguna de las películas tiene un efecto notorio sobre la otra. En el caso de la película de MnGa, el aumento en la magnetización se debe más a efectos de superficie [29] que a efectos de interfase. El único efecto notable es la magnetización negativa en el  $Ga_9$ . Esta magnetización es cercana al promedio de la magnetización del Galio en bulto del MnGa con la del bulto de CoGa, lo que demuestra una transición suave. Finalmente, para el Cobalto  $Co_{10}$  se puede apreciar una magnetización ligeramente mayor a la del Cobalto en bulto (que se puede ver en la figura 4.10b), lo que se puede atribuir a efectos de interfase. Fuera de estos dos átomos, ambas películas conservan los alineamientos magnéticos del bulto.

Por otra parte, en el caso de la interfase Mn/Co se puede observar una interacción fuerte entre los átomos  $Co_9$  y  $Mn_8$ . El Manganese eleva su magnetización a un

nivel similar al de la superficie (lo que puede ser corroborado con las figuras 4.10a y 4.7), mientras que el Cobalto eleva notoriamente su magnetización a  $1.1681 \mu_B$  por proximidad al Mn.

Además, se puede ver que la película dominante, o la que induce su alineamiento magnético a la otra, es la película de MnGa. Esta película mantiene su alineamiento del bulto, mientras que la película del CoGa, aún a varias capas atómicas de la superficie, adopta un alineamiento ferromagnético que va perdiendo intensidad. Por ende, se puede ver que en esta estructura de interfase, el Manganeseo le induce magnetismo a la película de CoGa por proximidad.

# Capítulo 5

## Conclusiones

En el presente trabajo se estudió, por primeros principios, una reconstrucción  $1 \times 2$  de la superficie  $(0\ 0\ 1)$  del CoGa. Un formalismo de energías de formación de superficie demuestra que la superficie más estable es la limpia terminada en Galio con periodicidad  $1 \times 1$ , para cualquier condición de crecimiento. A esta superficie se le caracterizan las propiedades electrónicas y magnéticas. Se simularon imágenes de STM para comparar con futuros resultados experimentales.

El estudio demuestra que la superficie se magnetiza en sus primeras capas. Esto se debe a que el átomo de Galio en superficie tiene menos vecinos que el Galio en bulto, lo que deriva en estados ocupados espín arriba, generando magnetización.

Por otra parte, se estudia también por primeros principios una interfase que em-pata las caras  $(0\ 0\ 1)$  del CoGa y del MnGa, simulando un depósito de MnGa sobre la superficie previamente caracterizada del CoGa. Un formalismo de energías de formación de interfase demuestra la existencia de dos interfases estables, Mn/Ga/Co para la mayoría de las condiciones de crecimiento, y Mn/Co para condiciones de crecimiento ricas en Cobalto. A estas dos interfases encontradas como estables, se le estudian las propiedades electrónicas y magnéticas.

Al estudiar estas propiedades, se encuentra que en la interfase Mn/Ga/Co la transición entre los materiales es suave (epitaxial). Ambos materiales conservan sus propiedades de bulto, mientras que el átomo de Galio entre las películas promedia estas propiedades. Por otra parte, en la interfase Mn/Co, hay mucho mayor interacción

entre las películas. La película de MnGa le induce sus propiedades magnéticas y electrónicas al CoGa.

Finalmente, se comprueba que la interfase propuesta experimentalmente en [16] coincide con la aquí encontrada como más estable, la Mn/Ga/Co. El empate de las imágenes se puede ver en la figura 4.5, en la sección 4.2.

# Apéndice A

## Formalismo de Energía de Formación de Superficie

Si se tiene una película delgada en vacío, con dos superficies equivalentes, el sistema se puede describir correctamente con un formalismo de energías de formación de superficies. El presente ejemplo se llevará a cabo para el caso del CoGa, pero el análisis para el MnGa es exactamente igual. En este caso, la energía total del bloque se puede descomponer en términos del número de átomos, sus respectivos potenciales químicos, y la energía de formación de superficie.

$$E_{\text{bloque}} = \mu_{\text{Co}}n_{\text{Co}} + \mu_{\text{Ga}}n_{\text{Ga}} + 2A\sigma_{\text{CoGa}} \quad (\text{A.1})$$

Donde  $n$  es el número de átomos,  $\mu$  el potencial químico del átomo,  $A$  el área de la superficie -el factor viene de que se tienen dos superficies- y  $\sigma$  la energía de formación de superficie. Así, se puede despejar para  $\sigma$ :

$$\sigma_{\text{CoGa}} = \frac{1}{2A}(E_{\text{bloque}} - \mu_{\text{Co}}n_{\text{Co}} + \mu_{\text{Ga}}n_{\text{Ga}}) \quad (\text{A.2})$$

Dado que se asume que los átomos de Co y Ga vienen de una reserva infinita de átomos en bulto, y se forma CoGa en bulto, es necesario tomar en cuenta la entalpía de formación y el potencial químico del CoGa en bulto. Las expresiones aparecen en

A.3 y A.4.

$$H_f^{\text{CoGa}} = \mu^{\text{bk}}_{\text{Co}} - \mu^{\text{bk}}_{\text{CoGa}} + \mu^{\text{bk}}_{\text{Ga}} \quad (\text{A.3})$$

$$\mu^{\text{bk}}_{\text{CoGa}} = \mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{Co}} \quad (\text{A.4})$$

Para poder encontrar los valores de  $\mu_{\text{Co}}$  y  $\mu_{\text{Ga}}$ , se define el siguiente parámetro:

$$\Delta\mu_{\text{CoGa}} = \mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Co}} \quad (\text{A.5})$$

A partir de las ecuaciones A.5 y A.4, se puede llegar a las siguientes relaciones,

$$\mu_{\text{Ga}} = \frac{1}{2}\mu^{\text{bk}}_{\text{CoGa}} + \frac{1}{2}\Delta\mu_{\text{CoGa}} \quad (\text{A.6})$$

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

Una vez definidos  $\mu_{\text{Co}}$  y  $\mu_{\text{Ga}}$ , sustituimos en la ecuación A.2, para llegar a una expresión para la energía de formación de superficie  $\sigma$ .

$$\sigma_{\text{CoGa}} = \frac{1}{2A}(\text{E}_{\text{bloque}} - \frac{1}{2}\mu^{\text{bk}}_{\text{CoGa}}(n_{\text{Co}} + n_{\text{Ga}}) - \frac{1}{2}\Delta\mu_{\text{CoGa}}(n_{\text{Ga}} - n_{\text{Co}})) \quad (\text{A.8})$$

Donde el parámetro  $\Delta\mu$  es función de las condiciones; ricas en Galio o ricas en Cobalto.

El rango se define de la siguiente manera:

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

Para resolver estas ecuaciones, se obtienen los potenciales químicos de los átomos y de la aleación en bulto.

# Apéndice B

## Formalismo de Energía de Formación de Interfases

De manera similar a la formación de superficies, se debe de escribir la energía del bloque en términos del número de átomos, potenciales químicos, y energías de superficies e interfases.

$$E_{\text{bloque}} = 2(\mu_{\text{Co}}n_{\text{Co}} + \mu_{\text{Ga}}n_{\text{Ga}}) + (\mu_{\text{Ga}}n_{\text{Ga}} + \mu_{\text{Mn}}n_{\text{Mn}}) + 2A\Gamma + 2A\sigma_{\text{CoGa}} \quad (\text{B.1})$$

dónde  $\Gamma$  es la energía de formación de interfase, y  $\sigma_{\text{CoGa}}$  corresponde a la energía de formación de superficie en los extremos. El primer factor corresponde a los dos bloques extremos de CoGa, y el segundo a los de MnGa. Se supone que la interfase se toma a partir de tener los tres bloques por separado -con sus respectivas energías de formación de superficie- y juntarlos. Por ende, se puede definir un  $\Delta E$  si a la energía del bloque completo se le resta la energía de sus componentes por separado (energía que corresponde a la ecuación A.1), y a partir de este  $\Delta E$  se puede despejar  $\Gamma$ .

$$\Delta E = E_{\text{bloque}} - (2E_{\text{CoGa}} + E_{\text{MnGa}}) = 2A\Gamma - 2A(\sigma_{\text{CoGa}} + \sigma_{\text{MnGa}}) \quad (\text{B.2})$$

$$\Gamma = \frac{1}{2A}\Delta E + \sigma_{\text{CoGa}} + \sigma_{\text{MnGa}} \quad (\text{B.3})$$

Substituyendo las energías de formación de superficie correspondientes, que se pueden obtener a partir de la ecuación A.2, la energía de formación de la interfase toma una forma explícita.

$$\begin{aligned} \Gamma = & \frac{1}{2A} \Delta E + \frac{1}{2A} (E_{CoGa} - \frac{1}{2} \mu_{CoGa}^{bk} (n_{Co} + n_{Ga}) - \frac{1}{2} \Delta \mu_{CoGa} (n_{Ga} - n_{Co})) \\ & + \frac{1}{2A} (E_{MnGa} - \frac{1}{2} \mu_{MnGa}^{bk} (n_{Mn} + n_{Ga}) - \frac{1}{2} \Delta \mu_{CoGa} (n_{Ga} - n_{Mn})) \end{aligned} \quad (B.4)$$

Finalmente, para evaluar la energía de formación de la interfase, es necesario tener los potenciales químicos en bulto tanto de los átomos como de las aleaciones. A partir de la entalpía de formación  $H_f$  definida en la ecuación A.3, se puede evaluar la ecuación B.4.

# Apéndice C

## Resultados Utilizados en los Cálculos

### C.1. Propiedades de Bultos

MnGa				CoGa			
M. Magnético ( $\mu_B$ )		Distancia (Å)		M. Magnético ( $\mu_B$ )		Distancia (Å)	
<i>Ga</i>	0.0001	<i>d</i>	2.501	<i>Ga</i>	-0.0897	<i>d</i>	2.662
<i>Co</i>	0.1684	<i>d</i>	2.501	<i>Mn</i>	2.5843	<i>d</i>	2.662
<i>Ga</i>	0.0001	<i>d</i>	2.501	<i>Ga</i>	-0.0897	<i>d</i>	2.662
<i>Co</i>	-0.1643	<i>d</i>	2.501	<i>Mn</i>	2.5844	<i>d</i>	2.662

Tabla C.1: Momentos magnéticos y distancias interatómicas encontradas para los bultos.

### C.2. Potenciales Químicos y Entalpías de Formación

Especie	Potencial Químico (eV)	Entalpía de Formación (eV)
Co	-1055.6285	–
Mn	-2909.3849	–
Ga	-2350.6891	–
CoGa	-3406.7951	-0.4775
MnGa	-5260.3471	-0.2731

Tabla C.2: Potenciales químicos y entalpías de formación para las especies estudiadas.

# Bibliografía

- [1] David J. Griffiths, Darrell F. Schroeter. *Introduction to Quantum Mechanics*. Cambridge University, 2018
- [2] Zettili Nouredine. *Quantum Mechanics, Concepts and Applications*. John Wiley Sons, Ltd, 2001
- [3] Tanaka, Yukio, and Satoshi Kashiwaya. *Theory of Josephson Effects in Anisotropic Superconductors*. Physical Review B 56, no. 2 (July 1, 1997): 892–912. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.892>.
- [4] Binnig, Gerd, and Heinrich Rohrer. *Scanning tunneling microscope*. United States US4343993A, filed September 12, 1980, and issued August 10, 1982.
- [5] Zhao, W., C. Chappert, V. Javerliac, and J. Noziere. *High Speed, High Stability and Low Power Sensing Amplifier for MTJ/CMOS Hybrid Logic Circuits*. IEEE Transactions on Magnetics 45, no. 10 (October 2009): 3784–87.
- [6] Zhu, Jian-Gang, and Chando Park. *Magnetic Tunnel Junctions*. Materials Today 9, no. 11 (November 1, 2006): 36–45.
- [7] Zhu, Jian-Gang *New Heights for Hard Disk Drives*. Materials Today 6, (July 2003): 22-31.
- [8] Baibich, M. N., J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*. Physical Review Letters 61, no. 21 (November 21, 1988): 2472–75.

- [9] Yuasa, S., and D. D. Djayaprawira. *Giant Tunnel Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions with a Crystalline MgO(0 0 1) Barrier*. Journal of Physics D: Applied Physics 40, no. 21 (October 2007): R337–R354.
- [10] Dexin Wang, Cathy Nordman, James M. Daughton, Zhenghong Qian, and Jonathon Fink. *70 % TMR at Room Temperature for SDT Sandwich Junctions with CoFeB as Free and Reference Layers*
- [11] Zhang, X.-G., and W. H. Butler. *Large Magnetoresistance in Bcc CoMgOCo and FeCoMgOFeCo Tunnel Junctions*. Physical Review B 70, no. 17 (November 17, 2004): 172407.
- [12] Butler, W. H., X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren. *Spin-Dependent Tunneling Conductance of Fe|MgO|Fe Sandwiches*. Physical Review B 63, no. 5 (January 8, 2001): 054416.
- [13] Mathon, J., and A. Umerski. *Theory of Tunneling Magnetoresistance of an Epitaxial Fe/MgO/Fe(001) Junction*. Physical Review B 63, no. 22 (May 10, 2001): 220403.
- [14] Ma, Q. L., T. Kubota, S. Mizukami, X. M. Zhang, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki. *Interface Tailoring Effect on Magnetic Properties and Their Utilization in MnGa-Based Perpendicular Magnetic Tunnel Junctions*. Physical Review B 87, no. 18 (May 23, 2013): 184426.
- [15] Mizukami, S., T. Kubota, F. Wu, X. Zhang, T. Miyazaki, H. Naganuma, M. Oogane, A. Sakuma, and Y. Ando. *Composition Dependence of Magnetic Properties in Perpendicularly Magnetized Epitaxial Thin Films of Mn-Ga Alloys*. Physical Review B 85, no. 1 (January 18, 2012): 014416.
- [16] Suzuki, K. Z., R. Ranjbar, J. Okabayashi, Y. Miura, A. Sugihara, H. Tsuchiura, and S. Mizukami. *Perpendicular Magnetic Tunnel Junction with a Strained Mn-Based Nanolayer*. Scientific Reports 6 (July 26, 2016): 30249.

- [17] Mizukami, S., T. Kubota, F. Wu, X. Zhang, T. Miyazaki, H. Naganuma, M. Oogane, A. Sakuma, and Y. Ando. *Composition Dependence of Magnetic Properties in Perpendicularly Magnetized Epitaxial Thin Films of Mn-Ga Alloys*. Physical Review B 85, no. 1 (January 18, 2012): 014416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.014416>.
- [18] Mandru, Andrada-Oana, Joseph P. Corbett, Jeremy M. Lucy, Andrea L. Richard, Fengyuan Yang, David C. Ingram, and Arthur R. Smith. *Structure and Magnetism in Ga-Rich MnGa/GaN Thin Films and Unexpected Giant Perpendicular Anisotropy in the Ultra-Thin Film Limit*. Applied Surface Science 367 (March 30, 2016): 312–19. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.105>.
- [19] Zhu, L. J., D. Pan, S. H. Nie, J. Lu, and J. H. Zhao. *Tailoring Magnetism of Multifunctional Mn<sub>x</sub>Ga Films with Giant Perpendicular Anisotropy*. Applied Physics Letters 102, no. 13 (April 1, 2013): 132403. <https://doi.org/10.1063/1.4799344>.
- [20] Kudryavtsev, Y. V., N. V. Uvarov, V. N. Iermolenko, I. N. Glavatsky, and J. Dubowik. *Electronic Structure, Magnetic and Optical Properties of Fe<sub>2</sub>MnGa Heusler Alloy*. Acta Materialia 60, no. 12 (July 1, 2012): 4780–86. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.031>.
- [21] Scheerbaum, N., Y. W. Lai, T. Leisegang, M. Thomas, J. Liu, K. Khlopkov, J. McCord, et al. *Constraint-Dependent Twin Variant Distribution in Ni<sub>2</sub>MnGa Single Crystal, Polycrystals and Thin Film: An EBSD Study*. Acta Materialia 58, no. 14 (August 1, 2010): 4629–38. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.030>.
- [22] Mariager, S. O., T. Huber, and G. Ingold. *The Incommensurate Modulations of Stoichiometric Ni<sub>2</sub>MnGa*. Acta Materialia 66 (March 1, 2014): 192–98. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.077>.
- [23] Al-Aqtash, Nabil, and Renat Sabirianov. *Strain Control of Magnetocrystalline Anisotropy and Energy Product of MnGa Alloys*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 391 (October 1, 2015): 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.069>.

- [24] Wang, Kangkang, Erdong Lu, Jacob W. Knepper, Fengyuan Yang, and Arthur R. Smith. *Structural Controlled Magnetic Anisotropy in Heusler  $L10MnGa$  Epitaxial Thin Films*. Applied Physics Letters 98, no. 16 (April 18, 2011): 162507. <https://doi.org/10.1063/1.3582244>.
- [25] Zha, C. L., R. K. Dumas, J. W. Lau, S. M. Mohseni, Sohrab R. Sani, I. V. Golosovsky, Å. F. Monsen, J. Nogués, and Johan Åkerman. *Nanostructured  $MnGa$  Films on  $Si/SiO_2$  with 20.5 KOe Room Temperature Coercivity*. Journal of Applied Physics 110, no. 9 (November 1, 2011): 093902. <https://doi.org/10.1063/1.3656457>.
- [26] Nie, S. H., L. J. Zhu, J. Lu, D. Pan, H. L. Wang, X. Z. Yu, J. X. Xiao, and J. H. Zhao. *Perpendicularly Magnetized  $-MnAl(001)$  Thin Films Epitaxially on  $GaAs$* . Applied Physics Letters 102, no. 15 (April 15, 2013): 152405. <https://doi.org/10.1063/1.4801932>.
- [27] Garcia-Diaz, Reyes, Gregorio H. Coccoletzi, Andrada-Oana Mandru, Kangkang Wang, Arthur R. Smith, and Noboru Takeuchi. *Structural, Electronic and Magnetic Properties of the  $MnGa(111)-12$  and  $22$  Reconstructions: Spin Polarized First Principles Total Energy Calculations*. Applied Surface Science 419 (October 15, 2017): 286–93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.241>.
- [28] Feng, Wuwei, Duong Van Thiet, Dang Duc Dung, Yooleemi Shin, and Sunglae Cho. *Substrate-Modified Ferrimagnetism in  $MnGa$  Films*. Journal of Applied Physics 108, no. 11 (December 1, 2010): 113903. <https://doi.org/10.1063/1.3517083>.
- [29] Corbett, J. P., J. Guerrero-Sanchez, A. L. Richard, D. C. Ingram, N. Takeuchi, and A. R. Smith. *Surface Structures of  $L10-MnGa(001)$  by Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Theory*. Applied Surface Science 422 (November 15, 2017): 985–89.
- [30] Northrup, John E., J. Neugebauer, R. M. Feenstra, and A. R. Smith. *Structure of  $GaN(0001)$ : The Laterally Contracted  $Ga$  Bilayer Model*. Physical Review B 61, no. 15 (April 15, 2000): 9932–35.

- [31] Wunsch, K.M.; Wachtel, E. *Defektstruktur und Gitterparameter von Co-Ga Legierungen mit B2-Struktur*. Zeitschrift fuer Metallkunde, 1982, 73, 311-315
- [32] Suzuki, Kazuya Z., Reza Ranjbar, Atsushi Sugihara, Terunobu Miyazaki, and Shigemi Mizukami. *Room Temperature Growth of Ultrathin Ordered MnGa Films on a CoGa Buffer Layer*. Japanese Journal of Applied Physics 55, no. 1 (December 17, 2015): 010305. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.010305>.
- [33] Booth, J. G., and J. D. Marshall. *Ferromagnetic Properties of CoGa Alloys with B2 Structure*. Physics Letters A 32, no. 3 (June 29, 1970): 149–50. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(70\)90245-8](https://doi.org/10.1016/0375-9601(70)90245-8).
- [34] Pan, F. M., Ch. Pflictsch, R. David, L. K. Verheij, and R. Franchy. *Reconstruction of the CoGa(100) Surface Studied by Thermal-Energy Helium-Atom Scattering, LEED, and AES*. Physical Review B 63, no. 12 (March 13, 2001): 125414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125414>.
- [35] Pan, F. M., Ch. Pflictsch, R. David, L. Verheij, and R. Franchy. *Formation of an Ordered Oxide on the CoGa(100) Surface by Room Temperature Oxidation and Annealing*. Surface Science 479, no. 1 (May 20, 2001): 191–200. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)00977-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00977-3).
- [36] Nerko, Danielle C., Stephanus Axnanda, John C. Lofaro, Wei-Ping Zhou, and Michael G. White. *Synthesis and Characterization of Surface Oxide Films on CoGa(100)*. Surface Science 616 (October 1, 2013): 192–97. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.06.003>.
- [37] Feynman, Richard P, Robert B. Leighton, and Matthew L. Sands. *The Feynman Lectures on Physics, Vol. 1* Addison-Wesley Pub. Co, 1963.
- [38] Koch, W., Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* Weinheim: Wiley-VCH. 2001.
- [39] Eberhard, E., Dreizler, R. M. 1996 *Density functional theory* Berlin: Springer 1996.

- [40] Hohenberg, P., and W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review 136, no. 3B (November 9, 1964): B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [41] Kohn, W., and L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review 140, no. 4A (November 15, 1965): A1133–38. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [42] Hobza, Pavel, and Klaus Muller-Dethlefs. *Non-Covalent Interactions: Theory and Experiment*. 2009. <https://doi.org/10.1039/9781847559906>.
- [43] Tersoff, J., and D. R. Hamann. *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review B 31, no. 2 (January 15, 1985): 805–13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805>.
- [44] Giannozzi, Paolo, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, et al. *QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials*. Journal of Physics: Condensed Matter 21, no. 39 (September 2009): 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [45] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters 77, no. 18 (October 28, 1996): 3865–68. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [46] Rappe, Andrew M., Karin M. Rabe, Efthimios Kaxiras, and J. D. Joannopoulos. *Optimized Pseudopotentials*. Physical Review B 41, no. 2 (January 15, 1990): 1227–30. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1227>.
- [47] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. *Special Points for Brillouin-Zone Integrations*. Phys. Rev. B. 13, no. 12 (June 15, 1976): 5188–92. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [48] Lee, Kyuho, Éamonn D. Murray, Lingzhu Kong, Bengt I. Lundqvist, and David C. Langreth. *Higher-Accuracy van Der Waals Density*

*Functional*. Physical Review B 82, no. 8 (August 4, 2010): 081101.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.081101>.