Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Interacciones magnéticas en nanoestructuras de metales de transición depositadas sobre sustratos no metálicos

Urdaníz, María Corina

2014-03-27

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Urdaníz, María Corina. (2014-03-27). Interacciones magnéticas en nanoestructuras de metales de transición depositadas sobre sustratos no metálicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Urdaníz, María Corina. "Interacciones magnéticas en nanoestructuras de metales de transición depositadas sobre sustratos no metálicos". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2014-03-27.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Interacciones magnéticas en nanoestructuras de metales de transición depositadas sobre sustratos no metálicos

Trabajo de Tesis para optar por el título de

Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

por **María Corina Urdaníz**

Directora: Dra. Ana María Llois

Dra. Asistente: Dra. María Andrea Barral

Consejero de Estudios: Dra. Silvina Ponce Dawson

Laboratorio TANDAR, Comisión Nacional de Energía Atómica

Marzo del 2014

A la educación pública

A mamá y papá

Resumen

En este trabajo de tesis, a partir de cálculos de primeros principios, realizamos un estudio sistemático de la interacción magnética entre átomos de metales de transición 3d (Cr, Mn, Fe, y Co) al depositar cadenas de los mismos sobre una monocapa molecular de nitruro de cobre (Cu_2N) crecida sobre Cu(001). Nos propusimos reconocer el tipo de interacción magnética que subyace al magnetismo de estas cadenas y analizar, a su vez, como las propiedades magnéticas dependen del sitio de depósito de las mismas. Se comprobó que el efecto del sustrato, que es fuertemente covalente, es muy importante, obteniéndose que distintas geometrías de adsorción dan distinto estado fundamental magnético para una misma cadena y una misma distancia interatómica.

Nuestros cálculos indican que en una de las geometrías, la interacción magnética más importante entre los átomos 3d es la de superintercambio. En esta configuración, el estado fundamental como función del llenado de la banda d, pasa de ser no magnético a ser ferromagnético, para finalmente ser antiferromagnético al final de la serie 3d.

Posteriormente, y debido a la importancia de la interacción sp-d en la determinación de las interacciones magnéticas en estos sistemas, realizamos los cálculos reemplazando la monocapa de Cu_2N por dióxido de cobre (Cu_2O). Estudiamos la dependencia de ls interacción magnética de tipo superintercambio entre los átomos de metal de transición (MT) de las cadenas, con el átomo mediador: nitrógeno (N) u oxígeno (O), según corresponda. Analizamos estos sistemas estudiando primero cadenas libres diatómicas del tipo MT-N y MT-O. Obtuvimos que el comportamiento de estas cadenas es muy similar a lo que se obtiene cuando las cadenas son depositadas sobre una monocapa de Cu_2O. Con el objetivo de comprender la naturaleza de esta interacción, introdujimos un Hamiltoniano modelo de tipo superintercambio. Estimamos los parámetros necesarios que determinan la energía de intercambio utilizando la información procedente de las bandas obtenidas de los cálculos ab initio para las cadenas diatómicas MT-N y MT-O. Demostramos que un simple conjunto de parámetros y el uso de supuestos físicamente razonables podrían explicar las tendencias magnéticas observadas.

Debido a su importancia para la espintrónica, se obtuvo además , la energía de anisotropía magnética de impurezas y cadenas de átomos de Cr, Mn y Fe depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$. Determinamos los ejes fáciles de magnetización para todas las geometrías de adsorción.

Finalmente, se presenta una discusión sobre cómo se modificarían las características de las interacciones mencionadas en función del ancho de capa de nitruro de cobre, considerando cadenas atómicas depositadas sobre bicapas y tricapas del nitruro.

Keywords: Monocapa de nitruro de cobre, cadenas de metal de transición $3d$, propiedades electrónicas, energía de anisotropía magnética, cálculos de primeros principios.

Magnetic interactions on transitions metal nanostructures deposited onto non-metallic substrates

Abstract

In this thesis, we performed *ab initio* calculations, to do a systematic study of the magnetic interactions among 3d transition metal (TM) atoms (Cr, Mn, Fe and Co) building chains deposited on a molecular Cu_2N monolayer, grown on Cu(001). The goal behind this study has been to recognize the type of magnetic interactions that underlie the magnetism of these chains, and also to analyze how the magnetic properties depend on the site of adsorption of the TM atoms. We find that the effect of the substrate, which is strongly covalent, is extremely important, obtaining that different adsorption geometries give rise to different magnetic ground states for the same chain and the same interatomic distances.

Our calculations indicate that in one of the studied adsorption geometries, the more important magnetic interaction among the 3d atoms is superexchange-like. For this configuration, we find that the magnetic ground state as a function of increasing 'd' filling, goes from non magnetic to ferromagnetic and finally to antiferromagnetic, at the end of the 3d series.

Due to the importance of the sp-d interaction in determining the magnetic behavior of these systems, we performed calculations replacing the Cu_2N monolayer by a copper oxide (Cu_2O) monolayer and studied the dependence of the superexchange like magnetic interaction with the mediating atom: nitrogen (N) or oxygen (O). We started by studying unsupported diatomic chains of the TM-N and TM-O type, and obtained that the behavior of these chains is very similar to the one they show when deposited on the Cu_2O monolayer. In order to understand the nature of this interaction, we introduced a superexchange model Hamiltonian and estimated the necessary parameters that determine the exchange energy using the information coming from the *ab initio* obtained

bands for the unsupported diatomic chains. We demonstrated that a simple set of parameters and the application of physically reasonable assumptions are able to explain the observed magnetic trends.

Due to its importance for spintronics, we also obtained the magnetic anisotropy energy of impurities and chains of Cr, Mn and Fe deposited on $Cu_2N/Cu(001)$. We determined the easy axis of magnetization for all adsorption geometries.

Finally, a discussion is presented on how the characteristics of the interactions can be modified when the width of the underlying covalent substrate is increased.

Keywords: Copper nitride monolayer, $3d$ transition metal chains, electronic properties, anisotropy magnetic energy, *ab initio* calculations.

Índice general

Resumen v

Abstract vii

Introducción y antecedentes 1

1. Método de cálculo 7

1.1. Teoría de la Funcional de la Densidad 8

1.2. Ecuaciones de Kohn y Sham 11

1.3. El método FP-APW 13

1.3.1. Tipos de estados electrónicos 16

1.4. Código Wien2k 19

1.4.1. Segundo Tratamiento Variacional del efecto Espín-Órbita 23

1.5. DFT+U 25

2. Propiedades del sustrato Cu_2N/Cu(001) y cadenas libres de Cr, Mn, Fe y Co 33

2.1. Cálculos preliminares 34

2.1.1. Cu_3N en volumen y monocapa de Cu_2N crecida sobre Cu(001) . . 34

2.1.2. Cadenas libres de Cr, Mn, Fe y Co 42

2.2. Cadenas libres de Cr, Mn, Fe y Co: GGA+U 47

2.3. Conclusiones 49

3. Cadenas "3d" sobre Cu_2N/Cu(001): efecto del entorno sobre las propiedades electrónicas y magnéticas. 51

3.1. Detalles del cálculo 52

3.2. Las distintas geometrías y reconstrucción superficial 55

3.2.1. Efecto del entorno en las densidades de estados de los átomos de las cadenas 62

3.3. Estructura electrónica y tipos de unión 67

3.3.1. Estructura magnética 74

3.4. Cadenas de metales de transición 3d depositadas sobre Cu_2N/Cu(001): efecto de la correlación 80

3.5. Conclusiones 81

4. Cadenas diatómicas y superintercambio 83

4.1. Introducción 83

4.2. Cu_2O versus Cu_2N: influencia del sustrato 85

4.3. Configuraciones magnéticas de las cadenas 92

4.4. Interacción magnética en cadenas diatómicas aisladas: modelo de superintercambio. 96

4.5. Interacción de superintercambio en las cadenas diatómicas aisladas: aplicación del modelo 112

4.6. Cadenas adsorbidas sobre Cu_2N/Cu(001) 117

4.7. Conclusiones y discusión 118

5. Anisotropía magnética en cadenas de MT depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$ 121

5.1. Introducción y antecedentes 121

5.2. Anisotropía magnetocristalina: dependencia con la dimensionalidad y el entorno atómico. 124

6. Aún en progreso... 131

6.1. Dependencia de la interacción magnética con el ancho de la capa aislante 131

6.1.1. Resultados y discusión 132

6.2. Configuración *s1*: Dependencia de la interacción magnética con la distancia interatómica 136

7. Conclusión final 139

Lista de Publicaciones 143

Agradecimientos 145

Bibliografía 149

Introducción y antecedentes

El estudio de los procesos magnéticos a escala nanométrica ha adquirido gran importancia en los últimos 25 años debido a las aplicaciones industriales en el campo del almacenamiento magnético de información. El descubrimiento en 1988 del efecto de magnetorresistencia gigante (GMR) en sistemas de multicapas [1, 2] fue uno de los grandes disparadores del estudio y avances que tuvo este área de trabajo a partir de entonces. Este efecto dió lugar a la miniaturización y al aumento de la capacidad de almacenamiento de dispositivos, como por ejemplo los discos rígidos. Tan importante ha sido este descubrimiento que en el año 2007 les fue otorgado el premio Nobel de Física por este tema a Albert Fert y Peter Grünberg, quienes abrieron un campo de investigación y desarrollo que se denomina "electrónica de espín" o espintrónica, cuyo interés tecnológico consiste en la utilización del espín como un nuevo grado de libertad del electrón.

Si se continúa bajando en la dimensionalidad, desde las multicapas hacia las superficies, cadenas e impurezas, aparecen nuevos efectos relacionados con la fracción de átomos que estos sistemas tienen en la superficie comparados con los que pueden considerarse como parte del volumen. Esta aparición de nuevos fenómenos empieza a ser importante para estructuras de tamaños del orden de los nanómetros y menores y define un campo de investigación que se denomina globalmente como "nano-ciencia" o "nano-tecnología", que ha concentrado una gran atención por parte de la comunidad científica en las últimas dos décadas y sigue en la actualidad.

La expectativa de poder fabricar en el futuro dispositivos de almacenamiento de da-

tos de tamaño nanométrico, así como la posible futura implementación de procedimientos de cálculo y computación basados en las propiedades del espín han motivado un gran interés en el estudio de las características magnéticas de estructuras unidimensionales artificiales. La física de estas nanoestructuras se encuentra ubicada en la frontera entre la física de los electrones itinerantes de volumen y la localización de los electrones que viven en estructuras moleculares. En particular, son de relevancia las consecuencias que sobre las propiedades magnéticas tiene la baja dimensión de estos sistemas. Los electrones que tienen limitada su dinámica a una dimensión compensan la disminución de su energía cinética incrementando la energía de intercambio. Esto tiene como consecuencia que casi todos los átomos de transición d al formar cadenas presenten una magnetización no nula. Por esta misma razón son también magnéticas algunas cadenas formadas por átomos que tienen configuración de valencia sp, tal como es el caso del aluminio [3]. Esta tendencia al magnetismo de los sistemas unidimensionales los convierte en buenos candidatos para la espintrónica. La búsqueda de dispositivos de almacenamiento de datos de tamaño nanométrico y las aplicaciones potenciales a la espintrónica han transformado a las cadenas atómicas unidimensionales de metales de transición en objeto de intenso estudio [4, 5, 6, 7]. De más está decir que, independientemente de las posibles aplicaciones tecnológicas, la física de los sistemas unidimensionales es sumamente interesante y rica.

Claramente, la composición del sustrato, así como la simetría y las propiedades electrónicas y distancia interatómica dentro de cadenas atómicas son importantes en la determinación del acoplamiento magnético. En el caso de sistemas bidimensionales, por ejemplo films delgados, la competencia entre acoplamiento ferro- y antiferromagnético, que podría dar lugar a estructuras magnéticas complejas ha sido extensamente estudiado en el pasado [8]. En el caso de cadenas de metales de transición $3d$ depositadas sobre superficies metálicas hay cálculos realizados para Fe y Co. Cadenas de Fe se ordenan ferromagnéticamente sobre superficies vecinales de Cu(11n), cadenas formadas por aleaciones de Fe-Co sobre W(970) muestran, por otro lado, una fuerte tendencia al antiferro-

magnetismo debido a la hibridización con el sustrato [9]. Durante 2007, Y.Mokrousov *et. al.* estudiaron teóricamente el orden magnético de cadenas monoatómicas $3d$ (V, Cr, Mn, Fe y Co) depositadas sobre sustratos metálicos de Pd, Ag y NiAl(110)[10]. Recientemente J. C. Tung *et. al.* han realizado estudios a través de cálculos de primeros principios de cadenas de V, Cr y Mn depositadas sobre Cu(001), focalizando sobre la estabilidad de las distintas fases y la anisotropía magnética[11].

En un trabajo pionero en el tema, Gambardella *et. al.* [4] lograron construir cadenas de longitud aproximada de 80 átomos, crecidas a lo largo de escalones de superficies vecinales de Pt(111), comprobaron la existencia de orden ferromagnético y un aumento de la anisotropía magnética en estas cadenas monoatómicas. Como consecuencia de estos resultados experimentales se sucedieron numerosas investigaciones teóricas, que se dedicaron al estudio del magnetismo y del orden magnético de cadenas monoatómicas de átomos de metales transición $3d$ y $4d$ [9, 12, 13, 14].

En pos de las futuras aplicaciones es importante lograr controlar el estado magnético de estas nanoestructuras, por ejemplo depositándolas sobre sustratos y entornos adecuados que permitan aislarlas de sustratos metálicos. Persiguiendo este objetivo se han encontrado valores grandes de la energía de anisotropía magnética, lo que es de fundamental importancia para estabilizar el magnetismo frente a las fluctuaciones térmicas [15, 16].

Cuando se deposita un átomo magnético sobre una superficie, el átomo puede intercambiar energía o momento angular con el entorno, lo que le confiere a sus estados de espín excitados, un tiempo de vida finito. Para sistemas electrónicos no itinerantes (localizados), estas interacciones ocurren en la escala de longitud atómica y en escalas de tiempo desde pico hasta micro segundos. Las técnicas de resonancia magnética son ampliamente utilizadas para medir los tiempos de relajación de espín [17], aunque poder lograr resolución de espines individuales es aún un desafío con esta técnica [18, 19, 20]. En contraste, la microscopía de efecto túnel polarizada en espín (STM) puede medir propiedades magnéticas estáticas, tales como orden magnético con distribución com-

pleja [21], los valores del factor g [22], la anisotropía magnética [23, 24] y las energías de intercambio [25, 26]. En la referencia [27] se mostró que utilizando STM con un mecanismo de contraste sensible al espín [28, 29], se puede medir tiempos de relajación de espín de átomos individuales con resolución temporal de nanosegundos. Por medio de esta técnica, se encontró que los tiempos de relajación de espín de dímeros individuales de Cu-Fe varían entre 50 y 250 nano segundos. Debido a la demanda en la reducción de tamaño de los dipositivos magnéticos, constantemente surgen nuevas herramientas de fabricación e investigación con resolución atómica [26, 30, 31].

Una de las manifestaciones más interesantes del magnetismo a nivel de la nanoescala es la que se presenta en la interacción entre átomos de metales de transición mediada por átomos no metálicos, tales como nitrógeno y oxígeno. Esta situación se presenta, por ejemplo, cuando se intenta aislar a la nanoestructura del sustrato metálico, ubicando entre ambos una capa delgada aislante, que habitualmente contiene algún elemento sp entre sus constituyentes. Hace unos años estas interacciones comenzaron a ser sensadas usando las técnicas mencionadas, a través de espectroscopía de tuneleo inelástico de electrones (IETS), usando microscopía de efecto túnel (STM). En un experimento relevante, en el año 2006, Hirjibehedin *et. al.* [5] usaron estas técnicas para manipular átomos de Mn y formar cadenas atómicas de hasta diez átomos depositadas sobre una capa delgada de nitruro de cobre (Cu_3N) a su vez crecida sobre Cu(001). Mediante IETS pudieron determinar la interacción magnética entre los átomos de Mn de estas cadenas midiendo espectros de excitación de espín de los átomos magnéticos. Haciendo una comparación cuantitativa con el Hamiltoniano de Heisenberg para una cadena con interacción a primeros vecinos, pudieron establecer la naturaleza antiferromagnética (AFM) del acoplamiento magnético entre átomos de Mn. En estas nanoestructuras las propiedades magnéticas de cada átomo se ven profundamente influenciadas por el entorno atómico local. En particular, en este trabajo los autores obtuvieron que el acoplamiento magnético, J, entre espines de los Mn depende fuertemente del sitio de deposición de las cadenas de Mn resultando de 6 meV para cadenas depositadas sobre

Cu y de 3 meV si se depositan sobre N.

Barral *et al* [32] estuvieron entre los primeros que reportaron resultados sobre estructuras magéticas depositadas sobre una película delgada de $Cu_2N/Cu(001)$. Loth *et. al.* ensamblaron nanoestructuras antiferromagnéticas mediante STM depositando átomos de Fe sobre el mismo sustrato que Hirjibehedin *et. al* [5], o sea sobre una superficie de $Cu_2N/Cu(001)$[33]. Mostraron que cadenas de algunos átomos de Fe con espines paralelos a la superficie, presentan estados magnéticos AFM estables a bajas temperaturas, tal como sucede con las cadenas de Mn.

La monocapa de Cu_2N es cuasi aislante y su función es la de reducir el acoplamiento entre la nanoestructura depositada y el sustrato de cobre, haciendo posible estudiar la evolución de las propiedades magnéticas de las cadenas atámicas en función del llenado $3d$. Como veremos a lo largo de este trabajo, si bien la monocapa usada desacopla parcialmente al objeto de estudio del sustrato metálico, ella misma tiene influencia sobre las interacciones magnéticas dentro de ese objeto.

El propósito de esta Tesis ha sido abordar en forma sistemática las propiedades y la naturaleza de las interacciones magnéticas de cadenas formadas por átomos de transición $3d$ depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$. Haciendo cálculos de primeros principios dentro del marco de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), estudiamos como estas propiedades dependen del llenado de los orbitales de tipo d de los átomos de las cadenas y del sitio de depósito de estas últimas sobre el sustrato. Caracterizamos la naturaleza de la interacción magnética en estos sistemas realizando un estudio sistemático para cadenas de átomos de Cr, Mn, Fe y Co, y considerando cuatro geometrías de adsorción distintas sobre $Cu_2N/Cu(001)$.

Estudiamos, también, para una de las geometrías de adsorción de las cadenas cómo se modifican las interacciones en función del llenado de los orbitales de tipo sp de los átomos de la monocapa que separa al metal de las nanoestructuras. Reemplazamos para ésto el nitruro de cobre por óxido de cobre, y extendimos el estudio a cadenas de átomos de Ti y V. Para este caso particular, en el que como consecuencia de la reconstrucción

de la superficie surgen cadenas diatómicas, planteamos un modelo de interacción de tipo superintercambio para dar cuenta de la interacción magnética. Con ese modelo sencillo pudimos explicar resultados obtenidos de los cálculos *ab initio* y de esta manera interpretar los resultados esperimentales para cadenas de Mn y de Fe.

Por otro lado de la experiencia, sabemos que variantes en la geometría de depósito implican cambios en el entorno atómico, es por esto, que abordamos el estudio de estos efectos sobre la anisotropía magnetocristalina de estos sistemas y comparamos con los resultados obtenidos para impurezas de metales de transición 3d (Cr, Mn, Fe y Co) despositadas sobre Cu_2N/Cu(001).

Teniendo en cuenta que los átomos magnéticos no forman parte de un metal itinerante, también evaluamos yendo más allá de DFT, teniendo en cuenta el efecto de un término tipo Hubbard sobre la configuración magnética de los sistemas.

Por último, y para finalizar este trabajo de Tesis hicimos estudios preliminares sobre el efecto que tendría sobre el magnetismo de nanoestructuras aumentar el ancho de la capa aislante de Cu_2N, así como el incremento de la distancia interatómica en las cadenas, al disminuir el recubrimiento sp.

Este trabajo se estructura de la siguiente manera:

Capítulo I Método de cálculo.

Capítulo II Propiedades del sustrato Cu_2N/Cu(001) y cadenas libres de Cr, Mn, Fe y Co.

Capítulo III Cadenas $3d$ sobre Cu_2N/Cu(001): efecto del entorno sobre las propiedades electrónicas y magnéticas.

Capítulo IV Cadenas diatómicas y superintercambio.

Capítulo V Anisotropía magnética en cadenas de MT depositadas sobre Cu_2N/Cu(001).

Capítulo VI Aún en progreso... .

Capítulo VII Conclusión final.

Capítulo 1

Método de cálculo

El cálculo de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de un sólido implica resolver un problema cuántico de muchos cuerpos, cuyo Hamiltoniano debe considerar la energía cinética de todas las partículas del sistema, electrones y núcleos, además de las energías de interacción entre ellas. El Hamiltoniano del sistema en estudio, sin considerar los efectos relativistas, es:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha}\frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha}-\mathbf{R}_{\beta}|} + \frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}\frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_{\alpha}|}, \quad (1.1)$$

donde i, j indican los electrones del sistema y α y β indican núcleos. $\mathbf{r}_{i(j)}$ son las coordenadas del $i(j)$-ésimo electrón y $\mathbf{R}_{\alpha(\beta)}$ las coordenadas del $\alpha(\beta)$-ísimo núcleo. Los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación 1.1 dan cuenta de las energías cinéticas de los electrones y núcleos respectivamente, los siguientes términos, en orden, la interacción núcleo-núcleo, núcleo-electrón, electrón-electrón.

Teniendo en cuenta la diferencia entre las masas de los electrones y los núcleos, es posible desacoplar el movimiento electrónico del movimiento de los núcleos. Dentro de esta aproximación, conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer [34], se obtiene un Hamiltoniano para los electrones, en el cual las posiciones de los núcleos son tomadas como parámetros.

Aproximaciones basadas en la función de onda, como el método de Hartree-Fock, son utilizadas desde hace tiempo para su resolución. Si bien permiten describir de forma exacta el comportamiento de sistemas pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente. En los últimos 40 años, la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT, *Density Funtional Theory*) se ha convertido, con éxito, en una alternativa a estos métodos, siendo en la actualidad el más utilizado dentro de la teoría del estado sólido, a lo que a métodos computacionales se refiere [35]. Sus aplicaciones abarcan diversos campos como el estudio de las propiedades de defectos en los sólidos, catalisis, reacciones orgánicas y biomoleculares y magnetismo. Aunque la teoría está desarrollada como método del estado fundamental, es decir, todos los resultados se refieren a una temperatura de 0^oK , puede, sin embargo, utilizarse para inferir propiedades de los materiales a temperatura finita [36, 37, 38].

En el presente capítulo se exponen los puntos más importantes de la Teoría de la Funcional de la Densidad sin hacer un desarrollo extensivo de cada uno. De igual forma se describen los conceptos más relevantes del código de primero principios Wien2k [39] y de la aproximación LDA+U que servirán de apoyo para las secciones siguientes.

1.1. Teoría de la Funcional de la Densidad

En las últimas décadas se ha demostrado que cálculos de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional de la Densidad, constituyen una de las herramientas teóricas más precisas para el cálculo de propiedades electrónicas de sólidos.

La Teoría de la Funcional de la Densidad fue formulada inicialmente por Hohenberg y Kohn [40] y permite realizar una descripción más sencilla de un sistema de muchos electrones considerando a la densidad electrónica total como la variable, en lugar de la función de onda del sistema de N electrones $\phi(r_1, r_2, ..., r_N)$. La teoría puede sintetizarse en los siguientes tres postulados.

Postulado 1: *El valor medio de cualquier observable puede representarse por una única funcional de la densidad electrónica exacta del estado fundamental ρ.*

En particular, ésto vale para la energía total del sistema $E[\rho]$.

Postulado 2: *La densidad electrónica exacta del estado fundamental es la que minimiza la funcional de la energía $E[\rho]$.*

La funcional $E[\rho]$ puede escribirse como

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \tag{1.2}$$

en donde la funcional $F[\rho]$ contiene a la energía cinética y la interacción entre partículas y se ha separado en un término aparte el potencial externo,V_{ext}, expresado en forma matricial.

Postulado 3: *La funcional $F[\rho]$ es universal en el sentido de que no depende de V_{ext}* (potencial externo).

Entonces, la funcional exacta $F[\rho]$ sería la misma funcional de la densidad electrónica tanto en sólidos como en moléculas o en átomos. $F[\rho]$ puede expresarse de la siguiente manera:

$$F[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \tag{1.3}$$

donde $T[\rho]$ es la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes hipotético con densidad ρ, $E_H[\rho]$ la componente de Hartree de la energía de interacción de Coulomb electrón-electrón y, finalmente, $E_{XC}[\rho]$ es la energía de correlación e intercambio electrónica.

La energía de Hartree está dada por:

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{1.4}$$

Para poder resolver el problema en el marco de DFT es necesario contar con una expresión explícita para $E_{XC}[\rho]$. La expresión exacta es desconocida dado que da cuenta

de las correlaciones de todos los electrones del sólido entre sí y, en principio, es una función no local de la densidad. La utilidad de esta teoría de funcionales requiere de nuevas aproximaciones y de un esquema de cálculo. La aproximación más conocida para E_{XC} es la aproximación de la Densidad Local (LDA) [41], luego surgieron refinamientos de ésta, como la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) [41] o la meta-GGA [42]. La esencia de LDA descansa en el siguiente razonamiento: en aquellos sistemas donde la distribución electrónica es suficientemente "suave", el potencial de intercambio y correlación, V_{XC}, sólo depende de la densidad de carga, se puede esperar que éste no sea muy distinto del potencial del gas de electrones homogéneo evaluado en la densidad del sistema real en cada punto. Si llamamos $\varepsilon_{XC}[\rho]$ a la energía de correlación e intercambio del gas de electrones homogéneo en cada punto, que es bien conocida, en el límite en que la densidad varía suavemente, la energía total $E_{XC}[\rho]$ en LDA está dada por:

$$E_{XC}[\rho] = \int d^3\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \tag{1.5}$$

Al ser LDA simplemente una aproximación, naturalmente no describe adecuadamente cualquier sistema. Un sistema no tiene por qué tener una densidad electrónica "suave". Al mapear localmente el potencial con el de un gas homogéneo, es sabido que en ciertos casos se sobreestima la itinerancia de los electrones. Esta sobreestimación puede dar lugar, por ejemplo, a una predicción de volúmenes de equilibrio más chicos que el experimental y, por lo tanto, a una sobreestimación del módulo de *Bulk* y de la energía de cohesión. Algunas de las deficiencias de LDA pudieron mejorarse con la aproximación GGA [41].

La aproximación GGA consiste, básicamente, en suponer una expresión similar a la ecuación 1.5 pero con la energía dependiendo no sólo de la densidad, sino también de su gradiente, es decir, $\varepsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho]$. Es como tener en cuenta la densidad en un dado punto, pero también su tendencia o variación en puntos muy cercanos. Con GGA algunos problemas se solucionan, pero también tiene falencias sistemáticas. Por ejemplo, contrariamente a lo que ocurre con LDA, GGA sobrestima, en algunos sistemas, los volúmenes

de equilibrio; sin embargo, para los metales de transición 3d, GGA por lo general, mejora los valores para el parámetro de red [43] así como valor el momento magnético [44]. Por otro lado, la aproximación meta-GGA además de la densidad y su gradiente también considera términos que contienen información semilocal como la densidad de energía cinética y se ha comprobado que provee una mejora respecto de GGA, por ejemplo, en el cálculo de energías de superficies metálicas[45].

1.2. Ecuaciones de Kohn y Sham

Dada por conocida la expresión para la funcional $E_{XC}[\rho]$, en alguna aproximación, Kohn y Sham transformaron el problema de muchos cuerpos en el de un sólo cuerpo, escribiendo a la densidad como suma de densidades de una sola partícula e introduciendo una base de orbitales auxiliares usaron el principio variacional para determinar la energía y la densidad electrónica del estado fundamental. En particular, mostraron que la densidad está dada por la solución autoconsistente de un conjunto de ecuaciones tipo Schrödinger de una sola partícula, conocidas como ecuaciones de Kohn y Sham [46],

$$[T + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})]\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \tag{1.6}$$

con una densidad dada por la suma sobre todos los orbitales i ocupados,

$$\rho(\mathbf{r}) = \Sigma \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \tag{1.7}$$

$\phi_i(\mathbf{r})$ son los orbitales de Kohn y Sham de una partícula con energía ϵ_i, T es el operador de energía cinética, V_H y V_{XC} son los potenciales de Hartree y de correlación e intercambio respectivamente, ambos dependientes de ρ:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{1.8}$$

y

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \tag{1.9}$$

En este marco, el cálculo requiere de la solución autoconsistente de las ecuaciones (1.6) y (1.7). Es decir, la densidad encontrada debe ser tal que el potencial que se derive de ésta, dé lugar, en una nueva iteración, a orbitales que reproduzcan una densidad igual a la anterior, hasta que el sistema converge. Lo interesante del esquema de Kohn y Sham es que en lugar de tener que resolver una ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, se resuelve, en forma autoconsistente, un sistema de ecuaciones de una partícula para un conjunto determinado de orbitales.

En materiales cristalinos el cálculo se simplifica aún más porque es válido el Teorema de Bloch [34], es decir, el potencial es periódico en los vectores $\mathbf{R}$ de una red de Bravais y las funciones de onda (en este caso los orbitales de Kohn y Sham) tienen la siguiente propiedad:

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \phi_{i\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \tag{1.10}$$

Por lo tanto, basta con resolver el sistema de ecuaciones para los distintos puntos $\mathbf{k}$ de la primera zona de Brillouin. En la práctica, para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham se elige alguna base de funciones para representar los orbitales, $\phi_i(\mathbf{r}) = \Sigma_\alpha c_i \varphi_i(\mathbf{r})$, donde los coeficientes c_i resultan únicas variables del problema. Luego, por el principio variacional y una vez convergido el sistema, los coeficientes calculados son los que minimizan la energía. Matricialmente, la ecuación de una partícula que debe resolverse es:

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S})\overline{c}_i = 0 \tag{1.11}$$

donde S es la matriz de solapamiento de las funciones y los vectores $\overline{c}_i$ contienen los coeficientes $c_{i\alpha}$. Ésta es una ecuación de autovalores y autovectores que se resuelve para cada punto k de la primera zona de Brillouin. El tamaño de las matrices depende de la cantidad de funciones que posee la base utilizada. Los distintos métodos de cálculo de estructura electrónica basados en la Teoría Funcional de la Densidad se clasifican de acuerdo a la elección de la base de funciones. En particular, en este trabajo se utiliza el método FP-APW-lo (Full Potential-Augmented Plane Waves-local orbital) que es una de las implementaciones más precisas de DFT, mediante el uso del código $Wien2k$ [47, 39].

El término "full potential" se refiere a que no se realizan aproximaciones de forma sobre el potencial.

1.3. El método FP-APW

El método LAPW es fundamentalmente una modificación del método de ondas planas aumentadas (APW) desarrollado por Slater [48, 49]. La esencia del método APW consiste en suponer que cerca del núcleo el potencial y las autofunciones no son muy distintas de cuando los átomos están aislados, conservando una simetría casi esférica. Por otro lado, en las regiones intersticiales el potencial y las funciones de onda son más "suaves". Por lo tanto, se divide a la celda unidad en distintas regiones usando diferentes bases de funciones en cada una de ellas. Se asigna una zona esférica centrada en cada átomo, llamada *muffin tin*, en la que se utiliza como base a las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger. En la región intersticial se usa una base de ondas planas suponiendo que en esta región el potencial no se aleja mucho de ser uniforme. Ver figura 1.1.

Por lo tanto, una función base APW consiste en una dada combinación de ondas planas en la zona intersticial que es aumentada dentro de cada esfera con otra dada combinación lineal de las soluciones radiales $u_l(\mathbf{r}, E_l)$ de la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{d^2}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{at}(r) - E_l\right] r u_l = 0 \tag{1.12}$$

y se escribe

$$\phi^{APW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}_n} C_{\mathbf{K}_n} e^{i(\mathbf{K}_n + \mathbf{k})\mathbf{r}} & |\mathbf{r}| \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\hat{r}) & |\mathbf{r}| \in \text{esfera(}\textit{muffin tin}\text{)} \end{cases} \tag{1.13}$$

siendo, en la ecuación 1.13, Ω el volumen de la celda, $C_{\mathbf{K}_n}$ y A_{lm} son los coeficientes de expansión, $\mathbf{K}_n$ los vectores de la red recíproca y $\mathbf{k}$ el vector de onda que pertenece a la primera zona de Brillouin, y en la ecuación (1.12), E_l es un parámetro que representa

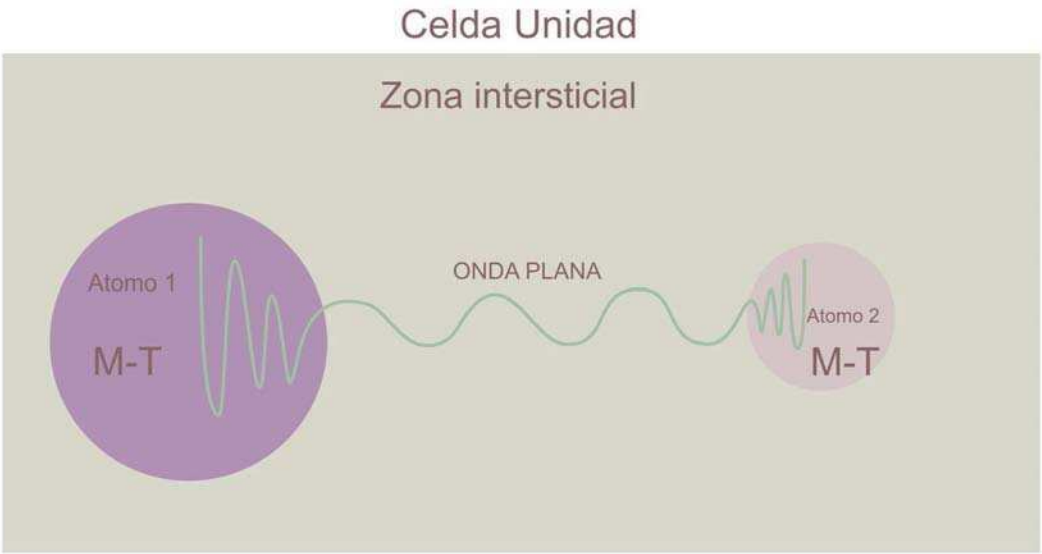


Figura 1.1: Esquema de una onda plana aumentada y de la celda unidad de un cristal dividida en la región intersticial y las esferas de *muffin-tin* de cada átomo en la celda.

el nivel de energía correspondiente a la función u_l y V_{at} la componente esférica del potencial dentro de la esfera. Es importante remarcar que V_{at} es el potencial con el que se calcula las u_l que conforman la base APW, no es el potencial del sólido de la ecuación 1.6. El problema es que la función APW es solución de la ecuación de Schröedinger sólo para el valor de energía E_l. Con las APW's así definidas no hay libertad para permitir variaciones en la función de onda cuando la energía de la banda se aleja de la referencia E_l. Entonces E_l debe ser igual a la energía de banda, lo que implica que esta última no puede ser obtenida (para un dado punto k) en una sola diagonalización. Es decir, hallar la solución del problema implica hallar el determinante de la ecuación de Kohn y Sham en función de la energía de la banda y calcular las raíces del polinomio característico del sistema, altamente no lineal en la energía, tarea que demanda mucho tiempo de cálculo si además se desea resolver la ecuación para cada **k** de la zona de Brillouin.

El método LAPW surgió para solucionar este problema. Sus siglas significan ondas planas aumentadas linealizadas y considera dentro de la esfera de *muffin tin* una base cuyos elementos son una combinación lineal de, no sólo las soluciones radiales $u_l(\mathbf{r}, E_l)$,

sino también de su derivada respecto de la energía $\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)$. Por lo tanto, las funciones base para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham con el método LAPW resultan,

$$\varphi^{LAPW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}_n} C_{\mathbf{K}_n} e^{i\mathbf{K}_n \mathbf{r}} & |\mathbf{r}| \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm,\mathbf{k}_n} u_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm,\mathbf{k}_n} \dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l) \right] Y_{lm}(\hat{r}) & |\mathbf{r}| \in \text{esfera(}\textit{muffin tin}\text{)} \end{cases} \tag{1.14}$$

Para simplificar la notación el índice $\mathbf{k}_n$ es la suma $\mathbf{k} + \mathbf{K}_n$, u_l se define exactamente como en el método APW y $\dot{u}_l$ se calcula resolviendo la siguiente ecuación:

$$\left[-\frac{d^2}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{u}_l = r u_l \tag{1.15}$$

A_{lm,k_n} y B_{lm,k_n} son los coeficientes de expansión y se determinan requiriendo que la función φ^{LAPW} sea continua en valor y derivada sobre la superficie de la esfera de *muffin tin*, por eso se recalca con un subíndice que estos coeficientes dependen de $\mathbf{k} + \mathbf{K}_n$. En este sentido se dice que la onda plana intersticial es aumentada a la región de *muffin tin* con otra función. Por otro lado, E_l es ahora un parámetro fijo, que se espera no difiera mucho de la energía del centro de cada banda para optimizar la eficacia de la base. Las funciones LAPW se dicen linealizadas porque, al asumir que la E_l no difiere mucho de la energía de banda, se piensa al término de la función radial $\dot{u}_l$ como el de primer orden de una expansión de Taylor en E_l de la siguiente manera:

$$u_l(\mathbf{r}, \varepsilon) = u_l(\mathbf{r}, E_l) + (\varepsilon - E_l)\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l) + \mathcal{O}((\varepsilon - E_l)^2) \tag{1.16}$$

Se ve de esta última ecuación que el error que se introduce es cuadrático en $(\varepsilon - E_l)$ para las autofunciones y de cuarto orden para las energías. Debido a esto, se considera que las funciones LAPW son una buena base en un rango relativamente amplio de energías, permitiendo, por ejemplo, tratar a todas las bandas de valencia con un sólo conjunto E_l. La ventaja de las ondas planas es que son una base completa y de fácil implementación. Controlando el número de ondas planas en la base se puede obtener una dada precisión en la energía total. Esto se logra ajustando el valor del parámetro de corte $R_{MT}K_{max}$, donde R_{MT} es el radio de la esfera atómica más pequeña en la celda unidad y K_{max} es

la mayor magnitud que alcanza K_n en la ecuación 1.14. Este parámetro de corte determina el tamaño de la matriz correspondiente a la zona intersticial. En el método LAPW las distintas esferas asociadas a los diferentes átomos de la celda unidad no pueden solaparse. Finalmente, se expande el potencial de la siguiente manera:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\hat{r}) & |\mathbf{r}| \in \text{esfera}(\textit{muffin tin}) \\ \sum_{\mathbf{K}_n} V_{\mathbf{K}_n} e^{i\mathbf{K}_n \mathbf{r}} & |\mathbf{r}| \in \textit{intersticio} \end{cases} \tag{1.17}$$

y análogamente la densidad electrónica. El potencial de la ecuación 1.17, es el potencial del sólido y no debe confundirse con el potencial V_{at} que se utiliza para encontrar la base de funciones dentro de cada esfera de *muffin tin*.

1.3.1. Tipos de estados electrónicos

Es útil hacer una clasificación de los estados electrónicos en tres tipos: ”carozo” (C), ”semi-carozo” (S-C) y valencia. Los estados de tipo C son aquellos en los que la carga está totalmente confinada dentro de la esfera atómica correspondiente. Tienen energías bien bajas comparados con los otros dos tipos de estados, generalmente, $7-10Ry$ por debajo del nivel de Fermi (EF). Los estados S-C, tienen energías un poco más altas ($1-7Ry$ por debajo de EF), y un pequeño porcentaje de la carga sale fuera de la esfera. Por último, los estados de valencia son los estados ocupados más altos en energía, corresponden a bandas semillenas y aportan una importante cantidad de carga a la región intersticial. En el siguiente esquema están clasificados los niveles de los metales de transición $3d$.

Niveles electrónicos de los metales de transición $3d$

1s, 2s, 2p →Estados de “carozo”

3s, 3p →Estados del ”semi-carozo”

3d, 4s→ Estados de valencia

Se puede demostrar que las funciones u_l y $\dot{u}_l$ son ortogonales a cualquier estado que está completamente contenido dentro de la esfera, es decir, a los estados C. Dado que ésto no se cumple con los estados del S-C es necesario tratarlos de manera especial, porque sino habrá que considerarlos como bandas de valencia, dado que una pequeña parte de la carga sale fuera de la esfera. Si tratáramos a los S-C como estados de valencia, hay que tener cierto cuidado con el conjunto de energías de linealización elegido para las funciones LAPW. Antes dijimos que con un único conjunto de energías de linealización, E_l, alcanzaba para tratar a todas las bandas de valencia. Pero no habíamos tenido en cuenta la existencia de estados S-C, cuyas energías difieren generalmente en más de un Rydberg respecto de la de los estados de valencia. Si tratáramos en la misma ventana de energía (mismo conjunto de E_l) a los S-C y a los estados de valencia y, si elegimos un conjunto de E_l adecuado para los estados de valencia, las LAPW's no serán una buena base para representar a los estados S-C. Los estados S-C estarían mal convergidos y sus energías serían mucho más altas que las verdaderas, porque el conjunto de E_l corresponderán a energías altas típicas de los estados de valencia. A este tipo de bandas se las llama "fantasma", porque aparecen en el rango de energías equivocado. Hay varios métodos para evitar estas bandas fantasma. Uno es utilizar un conjunto de E_l especial para los estados S-C, es decir trabajar paralelamente en distintas ventanas de energías. Otro método, que es el empleado por el código $Wien2k$, consiste en utilizar funciones base adicionales para contemplar a los estados S-C utilizando una misma ventana de energía. Estas funciones son llamadas "orbitales locales" y consisten en una combinación lineal de dos funciones radiales evaluadas en dos diferentes energías (por ejemplo de tipo $5s$ y $6s$, tiene que ser del mismo valor de l) y la derivada de una de ellas en una de estas energías de la siguiente manera [49]:

$$\varphi_{lm}^{LO} = [A_{lm}u_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(\mathbf{r}, E_{2,l})]Y_{lm}(\hat{r}). \tag{1.18}$$

Los coeficientes A_{lm}, B_{lm} y C_{lm} son determinados requiriendo que φ_{lm}^{LO} esté normalizado y que valgan cero tanto la función como la derivada en el contorno de la esfera para garantizar la ortogonalidad. Notar que los coeficientes de estas funciones LO no

dependen de $\mathbf{k}_n$, dado que no es necesario "pegarlas" con ninguna onda plana en el intersticio porque se pide que su valor allí sea nulo. Por lo tanto, si antes dijimos que el tamaño de las matrices a diagonalizar era un número determinado por el parámetro de corte $R_{MT}K_{max}$, digamos N, ahora serán $N + N_{LO}$, siendo N_{LO} el número de funciones adicionales φ_{lm}^{LO} incluidas.

Sjöstedt et al. [50] mostraron que el método FP-LAPW no es la forma más eficiente de linealizar. Se puede realizar con más eficiencia si se combinan las ventajas de la base APW (ec. 1.13) y LAPW. Las funciones radiales $u_l(r, E_l)$ son para una dada energía E_l, de forma tal que el problema de autovalores siga siendo lineal. Como esta base es independiente de la energía no tiene la flexibilidad suficiente como para encontrar soluciones en una dada ventana de energía. Pero la libertad variacional puede ser mejorada usando los "orbitales locales". Estos no agregan ninguna condición extra sobre la base APW, y el número de ondas planas en el intersticio no se ve afectado. La energía de linearización se puede elegir fácilmente de tal manera que

$$u_l(r_{MT}, E_l) = 0. \tag{1.19}$$

La función de onda planteada para este caso es

$$\varphi_l^{lo}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & |\mathbf{r}| \in \textit{intersticio} \\ (A_{lm}^{lo} u_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + B_{lm}^{lo} \dot{u}_l(\mathbf{r}, E_{1,l})) Y_{lm}(\hat{r}) & |\mathbf{r}| \in \text{esfera}(\textit{muffin tin}) \end{cases} \tag{1.20}$$

El valor de los A_{lm}^{lo} se fija usando la ecuación 1.19 y los coeficientes B_{lm}^{lo} se determinan de tal manera que $\varphi_l^{lo}(\mathbf{r})$ sea cero en el borde de la esfera. La nueva base APW+lo difiere de la LAPW dentro de los *muffin tins*. Lo más importante es que la nueva base usa los $u_l(\mathbf{r}, E_l)$ en su forma APW original y en una combinación menos restrictiva sobre las derivadas $\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)$. En segundo lugar la combinación lineal con $\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)$ sólo entra para valores físicamente relevantes (l menor o igual que 3). Por lo tanto la construcción de los elementos de matriz es más rápida que con LAPW, porque la mayor parte de las funciones base incluye sólo u_l. Una tercera diferencia con respecto a la base LAPW es que no hay restricciones con respecto a las derivadas en el borde de las esferas. Al usar

la base LAPW+lo se logra una buena precisión para valores de $R_{MT}K_{max}$ menores que para la base LAPW.

1.4. Código Wien2k

En la Figura 1.2 se observa un diagrama de flujo que sintetiza un ciclo autoconsistente realizado con el código Wien2k implementando el método FP-LAPW. La inicialización del cálculo con el código $Wien2k$ consiste en una serie de pequeños programas auxiliares que generan las entradas al programa principal, para una dada configuración de átomos. Entre otras cosas, dadas las distintas posiciones cristalinas y los respectivos números atómicos de los átomos en la celda unidad, se determina el grupo de simetría espacial del cristal y puntual correspondiente a cada sitio en la celda, se construye la densidad electrónica inicial para el cálculo autoconsistente superponiendo las densidades de los átomos aislados, se determina cómo tratar a los diferentes orbitales y se genera una grilla en $\mathbf{k}$ para la primera zona de Brillouin teniendo en cuenta las simetrías. Luego, una vez elegido un criterio de convergencia, se inicia el ciclo autoconsistente que consiste en los siguientes pasos:

1. LAPW0: genera el potencial a partir de la densidad
2. LAPW1: calcula las bandas de valencia y los estados S-C (autovectores y autovalores).
3. LAPWSO: recalcula los autoestados introduciendo la corrección del efecto Espín-Órbita.
4. LAPW2: obtiene las densidades de carga a partir de los autovectores calculados en LAPW1.
5. LCORE: calcula los estados de carozo y sus correspondientes densidades.

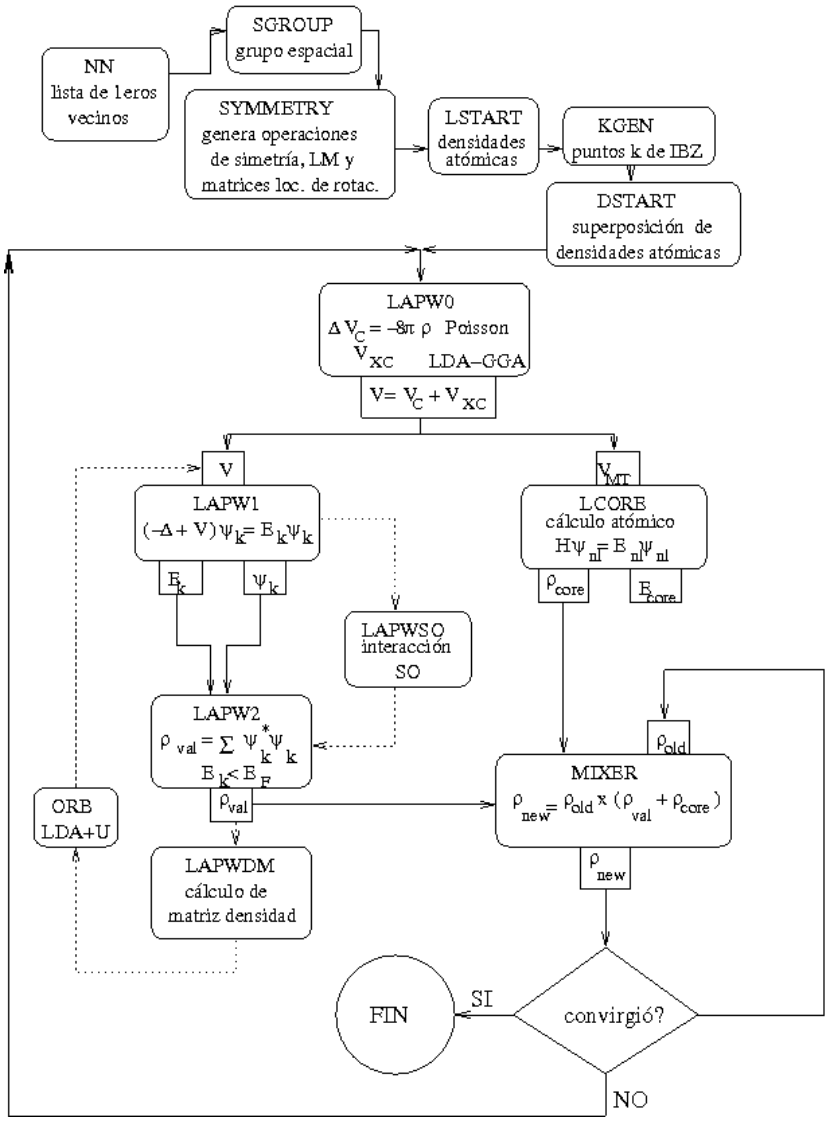


Figura 1.2: Flujo del código Wien2k. Las líneas punteadas indican que ese paso es opcional.

6. MIXER: mezcla las densidades de entrada y salida siguiendo algún criterio (Ver más adelante).

En general, los efectos relativistas son importantes en regiones donde la energía cinética es grande. Por lo tanto, en la región de los núcleos donde el potencial es muy negativo es necesario incorporar estos efectos. Es decir, que podemos despreciar estas correcciones en el intersticio y sólo calcularlas dentro de la esfera de *muffin tin*. La modificación relativista consiste en reemplazar a las ecuaciones (1.12) y (1.15) por la ecuación de Dirac [49, 51]. El programa LCORE realiza un cálculo completamente relativista. Por otro lado, para los estados de valencia y *S-C*, dichos efectos son incluidos con un tratamiento escalar relativista[52] que consiste en despreciar el efecto Espín-Órbita logrando que l y s (orbital y espín) sean buenos números cuánticos. Por lo tanto, la ventaja de la aproximación escalar relativista radica en que pueden resolverse en forma independiente las ecuaciones para espín *up* y espín *dn*. En cambio, si introdujéramos el término de Espín-Órbita las matrices a diagonalizar tendrían dimensión doble ($2(N + N_{LO})$x$2(N + N_{LO})$) demandando mucho tiempo de cálculo.

El código dispone de cuatro tipos de potencial de intercambio y correlación, de los que ya hemos hecho alguna referencia:

1. LSDA

2. GGA1

3. GGA2

4. meta-GGA

GGA1[53] y GGA2[54] son dos implementaciones distintas de potencial GGA.

En el MIXER se suman las densidades de carga provenientes de los estados de tipo "carozo", *S-C* y de valencia para obtener la densidad total. Es sabido que si se utiliza completamente la nueva densidad total en la siguiente iteración, se producen inestabilidades en el proceso iterativo. En la práctica, la densidad de carga que se utiliza en

una nueva iteración es una mezcla de la densidad total obtenida (densidad de "salida", ρ_{output}) con la densidad de la iteración anterior o varias iteraciones anteriores (ρ_{old}), para formar la nueva densidad de "entrada" (ρ_{new}).

El código $Wien2k$ implementa dos tipos de técnicas de mezclado:

1)El método PRATT [55] consiste en una mezcla directa con un factor de mezclado Q dada por:

$$\rho_{new}(\mathbf{r}) = (1 - Q)\rho_{old}(\mathbf{r}) + Q\rho_{salida}. \tag{1.21}$$

2)El método Broyden-II [56] considera en la mezcla de densidades, las obtenidas en varias iteraciones anteriores.

Finalmente, debe elegirse algún criterio de convergencia para el proceso autoconsistente. El código permite elegir tres tipos de criterios:

- convergencia en energía
- convergencia en la densidad de carga
- convergencia en la fuerza que siente cada átomo.

Estos criterios establecen cuál es la cantidad que se desea converger. En general, el criterio de convergencia en energía es menos fuerte, y se satisface en un número menor de iteraciones que la convergencia en carga y, a su vez, que la convergencia en fuerza.

En sistemas cristalinos, para calcular cantidades tales como energías totales, densidades de carga, fuerzas, etc., es necesario evaluar integrales sobre los estados ocupados en la primera zona de Brillouin. En la práctica, basta con considerar a los estados de sólo una fracción de esta región. Esta fracción de volumen es la llamada zona irreducible de Brillouin (IBZ) que, por propiedades de simetría, resulta equivalente al resto. Dado que la grilla en la zona de Brillouin contiene un número finito de puntos $\mathbf{k}$, para que

las integrales mencionadas puedan ser resueltas analíticamente, es necesario realizar algún tipo de interpolación. La elección del número de puntos **k** en la IBZ depende del sistema a estudiar y de la precisión deseada. Por ejemplo, es sabido que los metales, en general, requieren de un mayor número de estos puntos que los aislantes o semiconductores, debido a que las bandas cerca del nivel de Fermi están semillenas. En lugar de aumentar indefinidamente la cantidad de puntos **k** en la grilla, existen varias técnicas de interpolación que permiten obtener una precisión razonable con un número razonable de puntos **k**, disminuyendo el tiempo de cálculo para llegar a la convergencia, la idea es asignar a cada punto **k** un peso que está relacionado con la porción de volumen que proporcionalmente le corresponde. El código puede emplear dos métodos para calcular el nivel de Fermi y las densidades de carga: el método de gaussianas [57, 58] y el método de los tetrahedros modificado [59]. El último es una corrección al método tradicional de los tetraedros, que consiste, simplemente, en dividir la IBZ en tetraedros, calcular los autovalores y distintos elementos de matriz sólo en los vértices de éstos e interpolar linealmente entre cada vértice para resolver las distintas integrales analíticamente. La mejora de este método se logra teniendo en cuenta la curvatura del integrando. El método de gaussianas consiste, básicamente, en ensanchar los niveles de energía con una gaussiana. El nivel de Fermi se obtiene pidiendo neutralidad de carga en el sistema.

1.4.1. Segundo Tratamiento Variacional del efecto Espín-Órbita

Dado que el número de funciones base $N + N_{LO}$ suele ser muy grande, existe una forma alternativa de introducir el efecto Espín-Órbita que evita la resolución directa las matrices de rango $2(N+N_{LO})$x$2(N+N_{LO})$. Teniendo en cuenta que el efecto Espín-Órbita es relativamente pequeño, el número de bandas de interés es generalmente mucho menor a $N + N_{LO}$ y no resulta necesario incluirlo en todas las bandas sino en las de más baja energía.

La figura 1.3 es un esquema del procedimiento para incluir los efectos de Espín-Órbita a través de un Segundo Tratamiento Variacional (STV)[49].

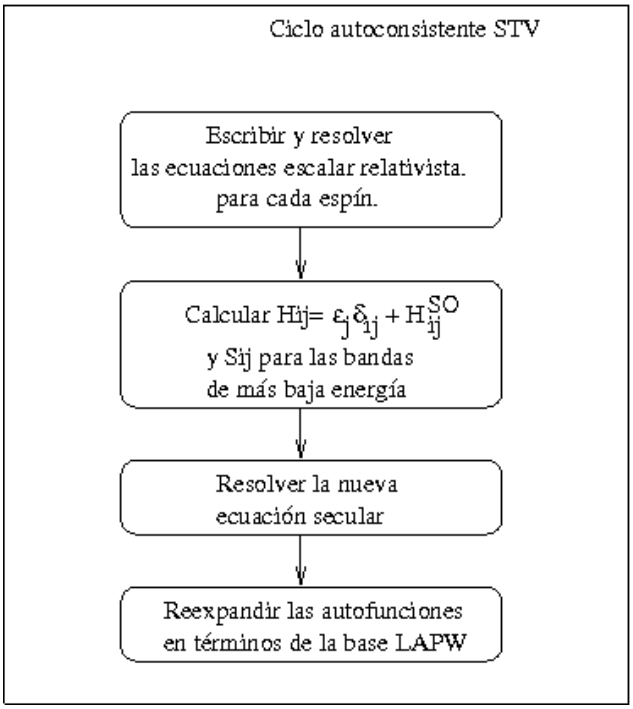


Figura 1.3: Procedimiento para incluir el efecto Espín-Órbita en un segundo tratamiento variacional. El ciclo autonconsistente debe realizarse para cada punto *k* de la zona de Brillouin.

Primero se deben calcular y resolver las ecuaciones escalar relativista para cada espín, es decir, despreciando el efecto Espín-Órbita. Luego, se escriben las ecuaciones STV usando como base los n orbitales escalar relativistas más bajos en energía de cada espín, calculados en el paso anterior. Ésto da lugar a un sistema de 2nx2n ecuaciones con $N + N_{LO} < n < 2(N + N_{LO})$ y es realizado por el programa LAPWSO. En el sistema de ecuaciones STV la matriz de solapamiento S es diagonal y el hamiltoniano resulta directamente el término de Espín-Órbita, H_{SO}, más los autovalores escalar relativistas (calculados en el paso anterior) en la diagonal.

El término H_{SO} tiene la siguiente expresión:

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{2mc^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\overrightarrow{\sigma}.\overrightarrow{l}, \tag{1.22}$$

siendo $\overrightarrow{\sigma}$ el operador de las matrices de Pauli y $\overrightarrow{l}$ el operador momento angular. Una vez resuelto el sistema STV, se reexpanden las nuevas autofunciones, que son estados sin

espín definido, en la base LAPW, para proseguir con el ciclo autoconsistente detallado arriba.

1.5. DFT+U

Como mencionamos en la sección anterior el potencial LDA (o GGA) reemplaza las interacciones de intercambio y correlación de un dado sistema con las correspondientes a un gas de electrones homogéneo y esto produce en algunos casos una subestimación (sobrestimación) de tales interacciones.

Por otro lado, el magnetismo que describe LDA, al igual que GGA, es del tipo itinerante. Es decir, surge del desdoblamiento entre las bandas con espín mayoritario (*up*) respecto de las de espín minoritario (*dn*). Este desdoblamiento es proporcional al parámetro de Stoner I y da lugar a una población distinta de las bandas *up* respecto de las *dn* originando el magnetismo itinerante [60]. Sin embargo, en sistemas fuertemente correlacionados el mecanismo responsable del magnetismo es la correlación, caracterizada por el parámetro U, en vez del parámetro de intercambio (que denotamos por I). Además, como U ($\sim 10eV$) es típicamente un orden de magnitud mayor que I ($\sim 1eV$), los momentos magnéticos de espín que predice LDA están subestimados en los sistemas en donde las correlaciones electrónicas son importantes.

Otra falencia del esquema de cálculo DFT-LDA/GGA es que el potencial no depende del momento angular orbital y por lo tanto, la ocupación de todos los orbitales *3d* es la misma. Es decir, al no existir ninguna polarización orbital, el momento magnético orbital, μ_{orb}, es cero. En materiales en donde los efectos de campo cristalino son mucho más importantes que los efectos de la interacción Espín-Órbita (SO), como ocurre generalmente en los metales de transición, se produce la desaparición del momento magnético orbital (*L quenching*) y, por lo tanto, los cálculos DFT-LDA/GGA proveen una buena herramienta para estudiar sus propiedades magnéticas. Sin embargo, en sistemas con átomos pesados los efectos de SO son, en general, importantes y μ_{orb} es distinto de cero.

El método LDA(GGA)+U pretende solucionar estos problemas expandiendo el espacio variacional dado por LDA (GGA). En este punto cabe aclarar, los conceptos y el formalismo teórico se aplican de igual manera a la aproximación LDA como GGA. Recordemos que tanto LDA como GGA son parametrizaciones para la energía de intercambio y correlación. La elección de que parametrización utilizar para realizar los cálculos dependerá de los elementos que conformen los sistemas a estudiar. En lo que sigue de esta sección nos referiremos a LDA(GGA) como ϵ_{DFT}. La idea principal es introducir un término de tipo Hubbard en el potencial, que debe aplicarse a aquellos estados que no estén bien descriptos con DFT. Éstos pueden ser los electrones *d* de algunos metales de transición. Nosotros nos ocuparemos de los electrones *3d* de los diferentes metales de transición considerados a lo largo de esta tesis: *Ti*, *V*, *Cr*, *Mn*, *Fe* y *Co*. El término de tipo Hubbard tiene una expresión dada por

$$H_U = \frac{U}{2} \sum_{\sigma,\sigma`} n_{i\sigma} n_{i\sigma`}, \tag{1.23}$$

donde $n_{i\sigma}$ es el operador número de los electrones *d* del sitio *i* con espín σ.

Dado que la funcional de la energía ϵ_{DFT} ya considera parte de las interacciones de Coulomb que se incorporan con el nuevo término de tipo Hubbard, éstas deben ser estimadas con algún criterio y restadas para evitar el doble conteo. La estimación del doble conteo no es una tarea trivial dado que el Hamiltoniano DFT está escrito en función de la densidad de carga y el de Hubbard en una representación orbital. Existen básicamente dos métodos en la literatura para estimar la contribución de campo medio del término de Hubbard, que dan lugar a dos potenciales DFT+U diferentes: $DFT + U^{DFT}$[61, 62] y $DFT + U^{SIC}$[62].

El método $DFT + U^{DFT}$es una corrección que corresponde a la variación de la ocupación $n_{m\sigma}$ respecto de su valor promedio que da LDA, n^0_σ. Se propone la siguiente expresión para la funcional de la energía total:

$$E^{DFT}_{DFT+U} = E_{\epsilon_{DFT}} + \frac{1}{2}\sum_{m,m`,\sigma} U_{mm`}(n_{m\sigma} - n^0_\sigma)(n_{m`-\sigma} - n^0_{-\sigma})$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{m,m`,\sigma} (U_{mm`} - J_{mm`})(n_{m\sigma} - n^0_\sigma)(n_{m`\sigma} - n^0_\sigma). \tag{1.24}$$

$U_{mm`}$ y $J_{mm`}$ son la integrales electrón-electrón directa (Hubbard) e intercambio respectivamente. En una base de orbitales locales $\phi_m(\mathbf{r})$, sus expresiones están dadas por:

$$U_{mm`} = \langle mm`| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}`|} |mm`\rangle = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}` \frac{\phi^*_m(\mathbf{r})\phi^*_{m`}(\mathbf{r}`)\phi_m(\mathbf{r})\phi_{m`}(\mathbf{r}`)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}`|} \tag{1.25}$$

y

$$J_{mm`} = \langle mm`| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}`|} |m`m\rangle = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}` \frac{\phi^*_m(\mathbf{r})\phi^*_{m`}(\mathbf{r}`)\phi_{m`}(\mathbf{r})\phi_m(\mathbf{r}`)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}`|}. \tag{1.26}$$

La interacción de intercambio sólo existe para electrones del mismo espín, mientras que la interacción de tipo Hubbard también ocurre para electrones de distinto espín que compiten por ocupar un estado con igual valor orbital. Éstas pueden ser calculadas desde primeros principios o usar los valores estimados experimentalmente. Las siglas DFT son usadas para remarcar el hecho de que E^{DFT}_{DFT+U} se reduce a E_{DFT} en un sistema donde no hay polarización orbital, o bien, donde todos los orbitales están igualmente ocupados, situación que ocurre en un cálculo DFT donde el potencial depende de la densidad total de carga y no del orbital.

La ecuación 1.24 corresponde a la expresión original propuesta por Anisimov *et al.* [63], y puede reescribirse de la siguiente manera:

$$E^{DFT}_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U - E_{dc}, \tag{1.27}$$

donde

$$E_U = \frac{1}{2}\sum_{m,m`,\sigma} U_{mm`} n_{m\sigma} n_{m`-\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{m,m`,\sigma} (U_{mm`} - J_{mm`}) n_{m\sigma} n_{m`\sigma}, \tag{1.28}$$

y el término de doble conteo se escribe como

$$E_{dc} = U N_\uparrow N_\downarrow + \frac{1}{2}(N_\uparrow^2 + N_\downarrow^2)\frac{2l}{2l+1}(U - J), \tag{1.29}$$

en donde $N_\sigma = \sum_m n_{m\sigma} = (2l+1)n_\sigma^0$.

En realidad, $DFT{+}U^{DFT}$ y $DFT{+}U^{SIC}$tienen la misma expresión para E_U y difieren en E_{dc}.

El primer término de E_U da cuenta de la correlación entre electrones de distinto espín y el segundo, de la interacción entre electrones del mismo espín. Este último es de menor intensidad que el primero, dado que por el principio de Pauli los electrones del mismo espín están en promedio más alejados espacialmente, y en consecuencia, su interacción es menor. Recordemos que esta interacción es proporcional a $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}`|}$. Otra manera de ver esto último, es que la interacción de intercambio aparece con un signo menos y , por lo tanto, vale trivialmente que $(U_{mm`} - J_{mm`}) < U_{mm`}$.

La funcional descripta por las ecuaciones 1.27, 1.28 y 1.29 suele ser más adecuada para sistemas cuya correlación es débil, aunque no tan débil como la que da LDA. Llamemos a estos sistemas "débilmente correlacionados". Para los sistemas "fuertemente correlacionados" resulta más apropiada la funcional que propone el método $DFT + U^{SIC}$. La pregunta de cuál método es conveniente aplicar dependiendo del sistema a estudiar no tiene todavía una respuesta bien definida y sigue siendo motivo de discusión en la literatura, sobre todo en lo que respecta a los sistemas "débilmente correlacionados".

Hasta ahora no mencionamos otro de los problemas conocidos de LDA para sistemas fuertemente correlacionados, pero sobre el cual debemos hacer mención para poder presentar y comprender la segunda funcional $LDA{+}U^{SIC}$. Las siglas SIC significan "corrección de autointeracción" (*self interaction correction*) y se refieren a un método de primeros principios sobre el que comentaremos sus ideas básicas a continuación.

Tal como están formuladas las ecuaciones de Kohn y Sham descriptas en el capítulo 1, con cualquiera de las aproximaciones allí mencionadas para el potencial de intercambio y correlación, no existe ninguna corrección para la autointeracción del término de Coulomb. Para entender la autointeracción que intenta corregir el método SIC, consideremos la interacción de Coulomb de Hartree (ecuación 1.4 de la sección 1.1) más un término de intercambio exacto (no ϵ_{DFT} por ahora).

$$E_H[\rho]+E_X = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\mid \mathbf{r}-\mathbf{r}' \mid} - \frac{1}{2}\sum_{m,m`,\sigma}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{\varphi^*_{m\sigma}(\mathbf{r})\varphi^*_{m`\sigma}(\mathbf{r}`)\varphi_{m`\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{m\sigma}(\mathbf{r}`)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (1.30)$$

donde se usaron los orbitales genéricos $\varphi_{m,\sigma}(\mathbf{r})$. En esta base vale $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{m,\sigma}|\varphi_{m,\sigma}(\mathbf{r})|^2$. Los términos con *m*=*m*‘ en el segundo término de la ecuación 1.30 constituyen la autointeracción de intercambio y tiene un valor dado por $E_X^{SI} = -\sum_{m\sigma} E_H[\rho_{m\sigma}]$([64]).

El problema es que la expresión de LDA o GGA para E_X, no alcanza a compensar la autoenergía de Hartree y da como resultado un término espúreo de autointeracción que debería ser cero. Es de esperar que este error sea despreciable en sistemas muy delocalizados espacialmente, para los cuales la autoenergía de Coulomb ($\propto \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}`|}$) es pequeña. Pero esta contribución es muy importante en sistemas con electrones localizados. El método $DFT + U^{SIC}$, intenta corregir esta autoenergía espúrea de los electrones a través de un término de doble conteo, que tiene la siguiente forma:

$$E_{dc} = U\frac{N(N-1)}{2} - J\frac{N_\uparrow(N_\uparrow-1)}{2} - J\frac{N_\downarrow(N_\downarrow-1)}{2}. \quad (1.31)$$

En un sistema de electrones débilmente correlacionados (más delocalizados) no es apropiado estimar la correlación y el intercambio dado por DFT con un término como el de la ecuación 1.31. El método $DFT + U^{SIC}$ no se reduce a DFT en ausencia de polarización orbital, sino que se reduce a una especie de LDA con la autointeracción corregida en forma aproximada.

Para entender la expresión 1.31, consideremos sólo el primer término. Supongamos un sistema de N electrones *d* que interactúan de a pares con una energía *U*. Para contar

cuál es la energía total debemos contar cuántos pares de partículas interactúan y multiplicar este número por *U*. El número de pares viene dado por $\begin{pmatrix} N \\ 2 \end{pmatrix} = \frac{N!}{2!(N-2)!} = \frac{N(N-1)}{2}$. La misma idea se aplica para el término de intercambio entre los espines *up* y entre los espines *dn*.

Consideremos una expresión simplificada del método $DFT + U^{SIC}$ que sólo contenga las correcciones correspondientes al término de Hubbard, para interpretar en forma más directa lo que ocurre. Es decir, $E^{SIC}_{LSDA+U} = E_{LSDA} + \frac{1}{2}\sum U n_m n_{m'} - U\frac{N(N-1)}{2}$. Las correspondientes energías orbitales se calculan de la siguiente manera:

$$\varepsilon_m = \frac{\partial E^{SIC}_{LSDA+U}}{\partial n_m} = \varepsilon_{LSDA} + U(\frac{1}{2} - n_m). \tag{1.32}$$

Por lo tanto, si ocupamos el orbital m con un electrón la energía LDA O GGA es corrida a un valor $\varepsilon_{LSDA} - \frac{U}{2}$ y los orbitales desocupados ($n_m = 0$) tienen energías $\varepsilon_{LSDA} + \frac{U}{2}$. Este mecanismo permite describir correctamente, por ejemplo, a los aislantes de Mott.

Los cálculos DFT predicen que los sistemas FeO y CoO son metales ([65, 61]) y cuando se aplica DFT+U, el desdoblamiento de la banda *3d* del metal de transición hace que aparezca un *gap*, transformándolos en aislantes. Otro sistema muy estudiado es el NiO, para el cual LDA predice un estado no metálico pero cuyo valor de *gap* y de momento magnético son mucho menores que los experimentales, situación que es mejorada con DFT+U ([66, 67]).

El Wien2k implementa ambos métodos $DFT+U^{DFT}$y $DFT+U^{SIC}$ y también su versión original[63]. La referencia [68] provee una descripción detallada de las ecuaciones DFT+U en una base no local como la LAPW.

Todo lo comentado en este capítulo está implementado en el programa "$Wien2k$" [39]. Este programa combina de una manera flexible las bases LAPW y APW+lo en forma óptima; es de código abierto y ha sido utilizado a lo largo de este trabajo.

En esta tesis todos los cálculos se han realizados, utilizando para la funcional de intercambio y correlacción, la aproximación de gradientes generalizados (GGA)[41], ampliamente utilizada en la literatura para sistemas con átomos de metales de transición, [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75].

Capítulo 2

Propiedades del sustrato Cu_2N/Cu(001) y cadenas libres de Cr, Mn, Fe y Co

Como mencionamos en la introducción, esta tesis comenzó motivada por el trabajo experimental realizado por Hirjibehedin et al. [5], en el cual se midió la interacción magnética entre átomos de cadenas lineales de Mn construídas sobre islas de nitruro de cobre que a su vez habían sido crecidas sobre la superficie (001) del Cu.

En el presente trabajo profundizamos el estudio comenzado en mi tesis de licenciatura [76]. En aquel momento varios interrogantes quedaron abiertos dentro del amplio espectro de problemas relacionados con propiedades electrónicas y magnéticas de nanoestructuras depositadas sobre nitruros de metales de transición. Para mi tesis de licenciatura se realizó una caracterización completa del sustrato formado por una monocapa de nitruro de cobre depositado sobre Cu(001), en adelante denotado por Cu_2N/Cu(001), lo que constituirá en principio, el sustrato de los sistemas de nuestro interés, así como de cadenas aisladas de Cr, Mn, Fe.

En este capítulo, realizamos una reseña sobre las propiedades electrónicas obtenidas para el Cu_2N/Cu(001), presentamos las propiedades eléctrónicas y magnéticas de cadenas aisladas de Cr, Mn y Fe presentadas en la Tesis de seminario [76] y extendemos el

análisis a cadenas formadas por átomos de Co. En una segunda parte, profundizamos el estudio de las propiedades de las cadenas aisladas, utilizando la información obtenida de cálculos DFT y combinándola con métodos que contemplan la correlación electrónica a través de la introducción de un término de tipo Hubbard como en técnica de DFT+U.

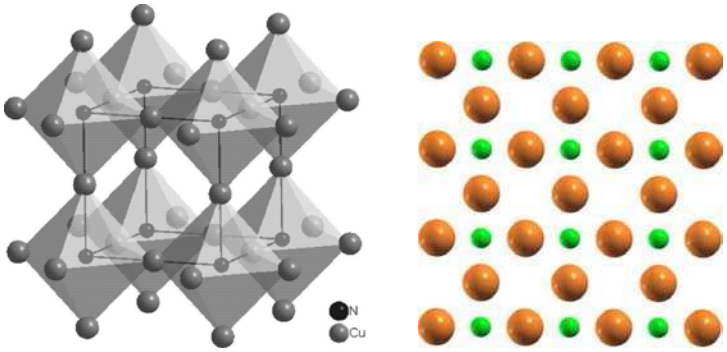
2.1. Cálculos preliminares

2.1.1. Cu_3N en volumen y monocapa de Cu_2N crecida sobre Cu(001)

Los nitruros de metales de transición (NMT) presentan mucho interés en el campo de las aplicaciones tecnológicas debido a su gran dureza y a que tienen puntos de fusión elevados. La mayor parte de los nitruros cristaliza en la estructura del cloruro de sodio y pueden comportarse tanto como metales o como semiconductores. Por ejemplo, el TiN [77] es metálico mientras que ScN y YN son semiconductores [78, 79].

El nitruro de cobre, Cu_3N, cristaliza en una estructura cúbica $anti - ReO_3$[80]con una celda unidad simple de constante de red $3{,}807\AA$ y se trata de un semiconductor de pequeño gap indirecto[81]. Como puede verse en la Fig. 2.1, en esta estructura cada átomo de N tiene 6 átomos de Cu como primeros vecinos, mientras 2 átomos de N son primeros vecinos de átomos de Cu. En la estructura de volumen de Cu_3N se alternan según la dirección (001), planos de Cu_2N con planos de Cu.

El interés en la fabricación de films de nitruro de cobre creció en los últimos años, motivado principalmente por su aplicabilidad en la industria electrónica. Asano et al. [82] han obtenido estos films mediante deposición química (CVD) asistida por iones. Otros autores, como Maya [83] , las han obtenido por medio de técnicas de sputtering. Maruyama y Marushita [84] mostraron que es posible hacer films delgados de Cu_3N y que disminuyendo la constante de red de los films, éstos pasan de ser conductores a ser aislantes.



(a) (b)

Figura 2.1: (a) Estructura cristalina del Cu_3N en volumen. Los átomos de Cu y N están representados por los círculos claros y oscuros, respectivamente. (b) Vista superior de la monocapa de Cu_2N, los átomos de Cu están representados en naranja, mientras que los N en verde.

Las propiedades del estado fundamental del Cu_3N las obtuvimos minimizando la energía total con respecto al parámetro de red *. Para esto ajustamos la energía total con un potencial de Morse cuya forma analítica es: $y = a_0 + a_1 * (1 - exp(-a_2) * (z - a_3))^2$. En la Fig. 2.2 mostramos la curva de energía total de Cu_3N en función del parámetro de red a partir del cual hallamos la constante de equilibrio teórica. El valor de la constante para el que se obtiene la mínima energía es $3{,}83\AA$, cercano al valor experimental que es de $3{,}807\AA$. La leve sobreestimación en el valor de la constante de red es una característica típica de la aproximación GGA.

Para comprender la naturaleza electrónica del material, obtuvimos la densidad de estados (DOS) y la estructura de bandas. En la Fig. 2.3 se muestran las densidades de estado total y parciales para los átomos de Cu y N obtenidas a la constante de equilibrio. Se puede observar que el sistema presenta un pequeño gap, indicando que Cu_3N en volumen es un semiconductor. La DOS muestra un ancho de banda de valencia de aproximadamente 8 eV formada por los estados Cu 3d y N 2p. Se observa hibridización entre los estados Cu 3d y los N 2p en el rango de energía que va entre -8 y -5 eV y entre -2 y 0 eV. Nuestros resultados son similares a los reportados por Hahn y Weber [81]. En la

*Los detalles del cálculo para los sistemas mencionados en este capítulo se encuentran especificados en la tesis de seminario "Cadenas de espínes 3d sobre nitruro de cobre: Orden magnético" [76]

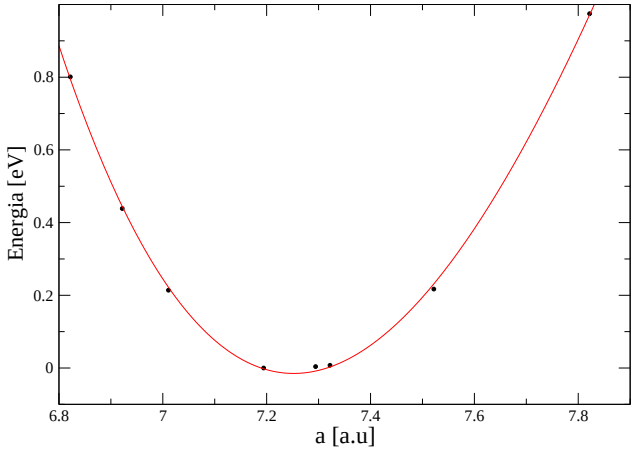


Figura 2.2: Energía total del Cu_3N en función del parámetro de red. Los círculos corresponden a los datos calculados y la curva al fiteo.

Fig. 2.4(a) presentamos la estructura de bandas a la constante de equilibrio. Vemos que el gap es indirecto y que su tamaño a es de aproximadamente $0{,}25$ eV en concordancia con lo obtenido por Hahn *et. al* ($\sim 0{,}23$ eV)[81].

La naturaleza semiconductora de la fase ha sido experimentalmente confirmada, aunque los valores encontrados para el gap son ligeramente mayores y los valores reportados varían en un rango de 1 a 1.9 eV [85, 86, 87, 88, 89]. Esta discrepancia entre el valor obtenido de los cáculos *ab initio* y el encontrado experimentalmente es de esperar teniendo en cuenta el problema que presentan los métodos de primeros principios para brindar el gap de semiconductores. En la Fig. 2.4 (b) graficamos las bandas de Cu_3N con el parámetro de red del cobre en volumen, 3.61 Å, que será el parámetro de red que adoptará la monocapa de nitruro de cobre al crecer sobre el Cu(001). En este caso, observamos que estamos en presencia de un metal, esto se debe a que, a medida que disminuimos el valor de la constante de red, el solapamiento de las funciones de onda aumenta, resultando ésto en una disminución del gap hasta su desaparición.

En la Fig. 2.5 presentamos la densidad de estados de una monocapa libre de Cu_2N

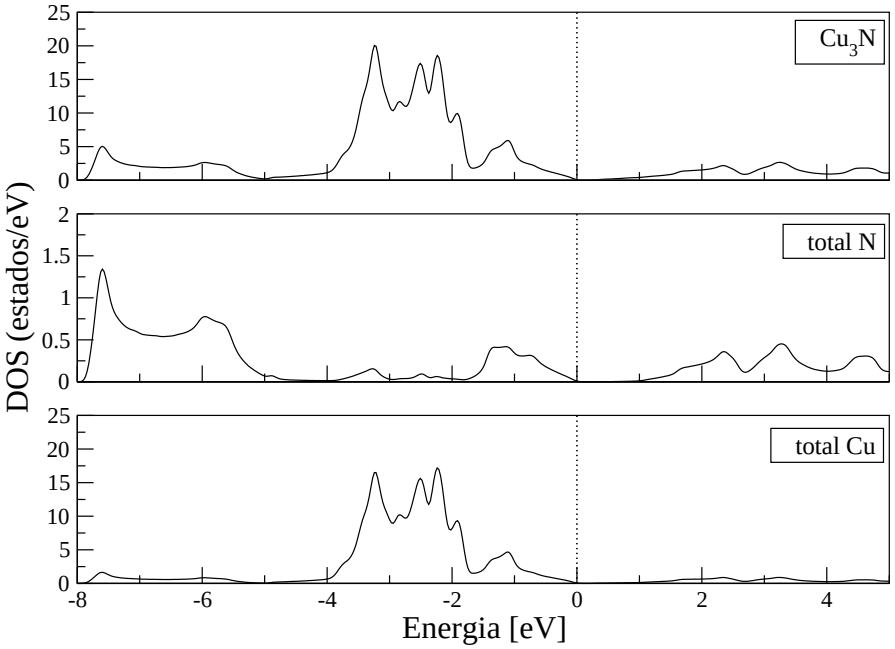


Figura 2.3: Panel superior: densidad de estados total del Cu_3N calculada a la constante de equilibrio. Panel medio e inferior: densidad de estado parcial para el N y Cu respectivamente, calculadas a la constante de equilibrio. Densidades dadas por celda unidad.

para una constante de red de 3.61 Å . Observamos un angostamiento de la misma con respecto a la DOS obtenida para el volumen, debido a la reducción en el número de átomos vecinos. Por completitud, en la Fig. 2.6 se muestra la estructura de bandas de la monocapa para los valores del parámetro de red considerados para los cálculos del volumen, (a) $a_0 = 3{,}82\mathring{A}$ y (b) para $a = 3{,}61\mathring{A}$ correspondiente al valor experimental del volumen de Cu, valor que adoptará el film al crecer sobre Cu(001). Encontramos que a diferencia de Cu_3N, la monocapa Cu_2N se comporta como un metal para ambas constantes de red.

El proceso de autoorganización del nitrógeno en superficies (001) de cobre ha sido bien estudiado mediante el uso de microscopía de efecto túnel [90]. Para baja cobertura

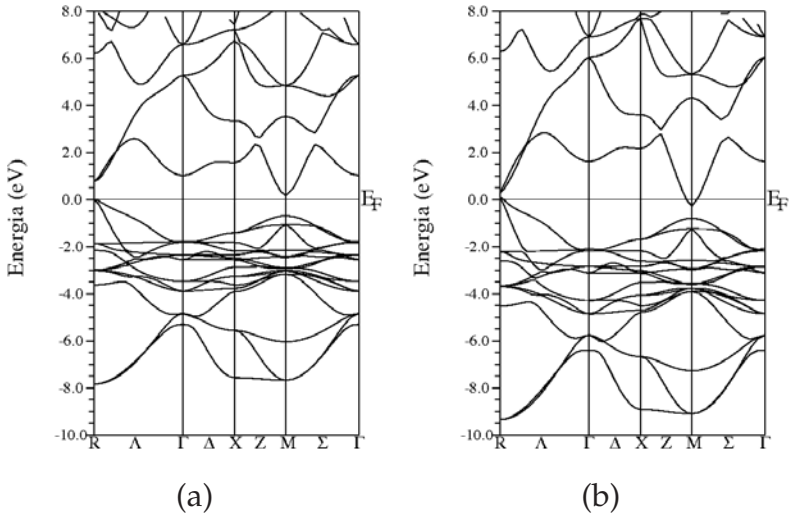


Figura 2.4: Estructura de bandas para el Cu_3N en volumen a distintos valores del parámetro de red: (a) valor para el que se obtiene el mínimo de energía, $a_0 = 3{,}83\AA$, (b) corresponde al valor experimental del Cu: $a_0 = 3{,}61\AA$. Los valores de energía están dados en eV y referidos al nivel de Fermi.

el resultado más llamativo es el ordenamiento de dominios con nitrógeno. Los atómos de nitrógeno depositados en la superficie Cu(001) ocupan agujeros de coordinación cuatro sobre la capa más externa del cobre, formando una estructura local c(2x2) que llamamos Cu_2N. Estas estructuras forman, entonces, islas distribuidas aleatoriamente sobre la superficie del Cu(001) .

Simulamos las islas de Cu_2N considerando una monocapa de Cu_2N sobre Cu(001), a este sistema lo llamamos Cu_2N/Cu(001). La superficie es modelada por una supercelda que se repite periódicamente, formada por 5 capas de átomos (el *slab* o film delgado está formado por 5 capas atómicas) separadas entre sí por una región de vacío de $13{,}8\AA$. Para explotar la simetría de inversión y evitar posibles multipolos no físicos construímos una monocapa de Cu_2N sobre cada lado del *slab*. En la Fig. 2.7 se ilustra la estructura, incluyendo la zona de espacio vacío.

En los cálculos utilizamos como ya mencionamos, el valor para constante de red del Cu obtenida experimentalmente. El uso de este valor podría inducir una cierta tensión en la celda unidad durante la relajación, especialmente cuando todos los átomos se pueden mover libremente. Por esto calculamos la constante de equilibrio del Cu, minimi-

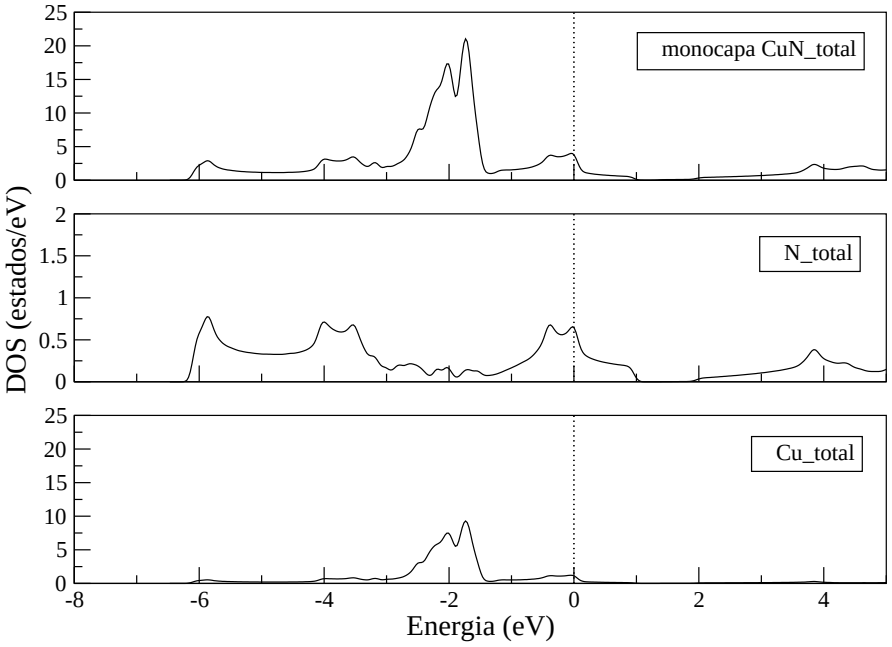


Figura 2.5: Panel superior: densidad de estados total de una monocapa de Cu_3N. Panel medio e inferior: densidad de estado parcial para el N y Cu pertenecientes a la monocapa respectivamente. Densidades dadas por celda unidad.

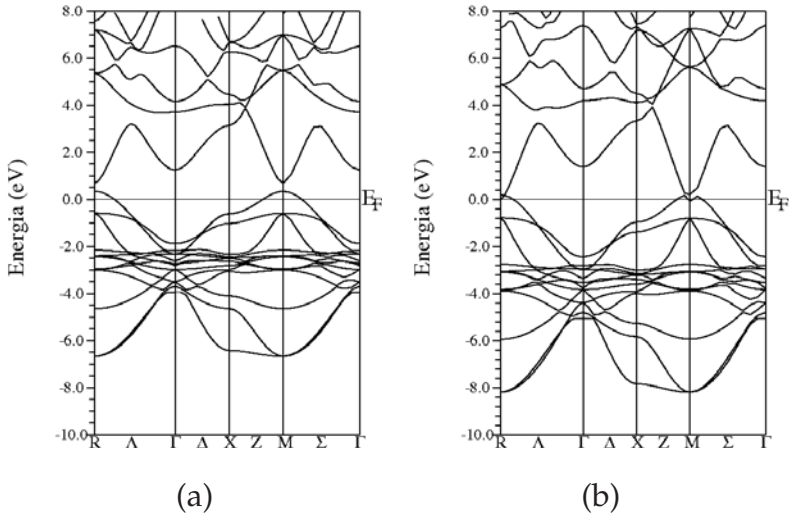


Figura 2.6: Estructura de bandas para monocapas de Cu_3N con diferentes parámetros de red:(a) $a_0 = 3{,}82\AA$ y (b) $a = 3{,}61\AA$.

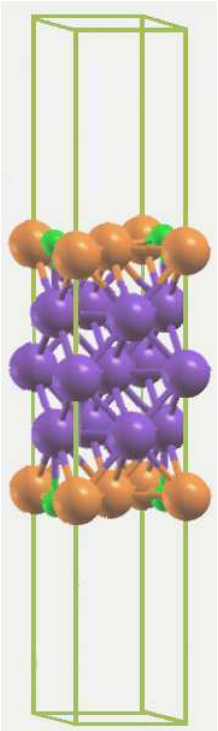


Figura 2.7: Estructura cristalina de una monocapa de Cu_2N crecida sobre Cu FCC en la dirección (001). En naranja y verde, se muestra los átomos de Cu y N respectivamente que forman la monocapa de Cu_2N. Los átomos del Cu(001) están representados en violeta.

zando la energía total del Cu en volumen con respecto al parámetro de red. El valor que obtuvimos para la constante del Cu en volumen es de 3.624 Å, que resulta un 0.27 % mayor que el valor experimental de 3.61Å.

En la Fig. 2.8 se muestra en (a) la densidad total de estados del film Cu_2N/Cu(001) y luego la descomposición en contribuciones locales y parciales. En (b) se muestra la densidad parcial $2p$ de la capa de N, en (c) la densidad parcial $3d$ de la capa superior de Cu y en (d) la densidad parcial $3d$ de la capa central del Cu. Podemos ver tanto en (b) como en (c) que los picos que aparecen cercanos a los -1.0 eV y entre -8 y -5 eV por debajo de la energía de Fermi (E_F) son producto de la hibridización de $2p$ del N con los $3d$ de los Cu de la superficie y por lo tanto están ausentes en la DOS parcial de la capa central de Cu del film. Además, la densidad de estados parcial (d) es muy similar a la obtenida para el volumen de Cu indicando que la interacción entre las dos superficies

del slab es insignificante.

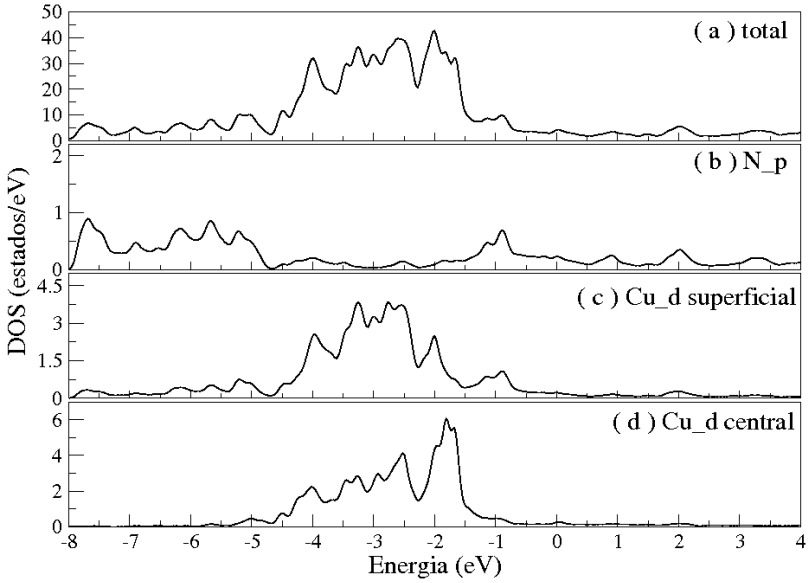
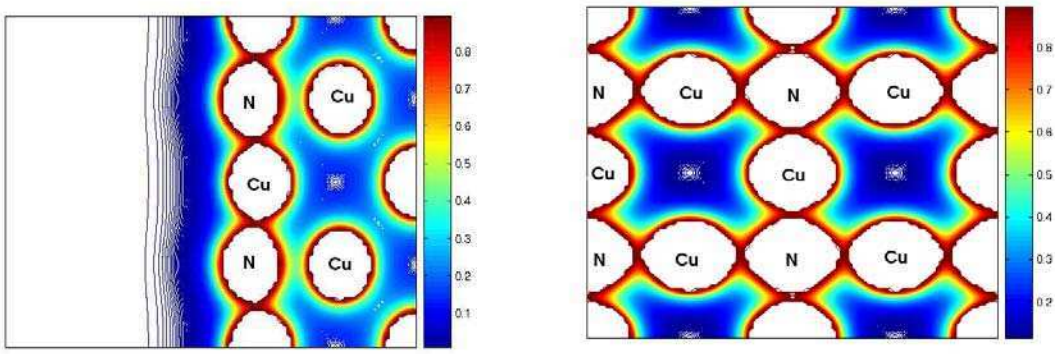


Figura 2.8: (a) Densidad de estados total en la celda unidad para el $Cu_2N/Cu(001)$ film y densidad de estado parcial para (b) $2p$ N, (c) $3d$ superficie Cu y $3d$ de la capa central de Cu. La energía de referencia es la energía de Fermi. Densidades de estados dadas por celda unidad.

Como vemos si bien macroscópicamente el Cu_3N es un semiconductor el sistema $Cu_2N/Cu(001)$ es metálico.

Caracterizamos la distribución de la densidad electrónica del sustrato calculando la carga sobre cada átomo a partir de un análisis topológico basado en la teoría cuántica de átomos y moléculas de Bader según está implementado en el código $Wien2k$. A partir de los estados electrónicos, encontramos una transferencia de carga de los átomos de Cu a los de N de 1.14 e^- por átomo de N . De los cuales, 0.5 e^- son cedidos por los átomos de Cu de la superficie y el resto básicamente por el átomo de Cu que se encuentra justo debajo del N. Nuestros resultados concuerdan con los presentados en Ref.[24]. En la Fig. 2.9 mostramos la densidad de carga calculada para una monocapa de Cu_2N sobre Cu(001) según dos planos (a) uno transversal a la superficie y que incluye la dirección definida por un eje que pasa por dos nitrógenos primeros vecinos y (b) sobre la superficie. Puede verse que sobre la monocapa de Cu_2N se ha formado una red de

uniones covalentes a lo largo de los N que es distinta al tipo de unión que existe con el Cu subyacente.



(a) (b)

Figura 2.9: Densidad de carga de la superficie de Cu_2N sobre Cu(001) representada en dos direcciones diferentes. (a) plano transversal a la superficie que incluye al eje que pasa por los dos átomos de N primeros vecinos y (b) sobre la superficie.

2.1.2. Cadenas libres de Cr, Mn, Fe y Co

Uno de los objetivos de esta tesis es estudiar cómo influye el sustrato sobre la interacción magnética entre los átomos que forman las cadenas de metal de transición considerados, en función de los sitios de depósito de las cadenas. Como cálculo preliminar y con el propósito de la posterior comparación obtuvimos la estructura electrónica y magnética de estas cadenas aisladas y la evolución del estado fundamental magnético en función del llenado de la banda $3d$ con la idea de poder distinguir, los efectos que provienen de interacciones intracadena de los efectos debidos a las interacciones entre cadenas y sustrato.

Consideramos cadenas lineales aisladas de Cr, Mn, Fe y Co que son metales de transición (MT) con la banda $3d$ parcialmente llena. La configuración electrónica del átomo libre de Cr es $3d^5 4s^1$ dando un momento magnético de espín total atómico de 6 μ_B, para el Mn es $3d^5 4s^2$ con momento magnético igual a 5 μ_B, para el átomo de Fe es $3d^6 4s^2$ con 4 μ_B y $3d^7 4s^2$ en el Co con momento magnético de 3 μ_B.

Hicimos cálculos polarizados en espín de la estructura electrónica de estos sistemas con una distancia interatómica de $a = 3{,}61\mathring{A}$ que es la distancia a la que se encuentran los átomos de las cadenas cuando son depositados sobre el $Cu_2N/Cu(001)$. Entre las soluciones magnéticas posibles, consideramos los estados colineales ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM), mientras que estados no colineales no son tratados a lo largo de este trabajo**.

En la Fig. 2.10 graficamos la diferencia de energía por átomo de MT entre el estado AFM y el estado FM, $\Delta E = AFM - FM$, de las cadenas en función del llenado de la banda $3d$. Como vemos del gráfico, la interacción directa entre los átomos de las cadenas

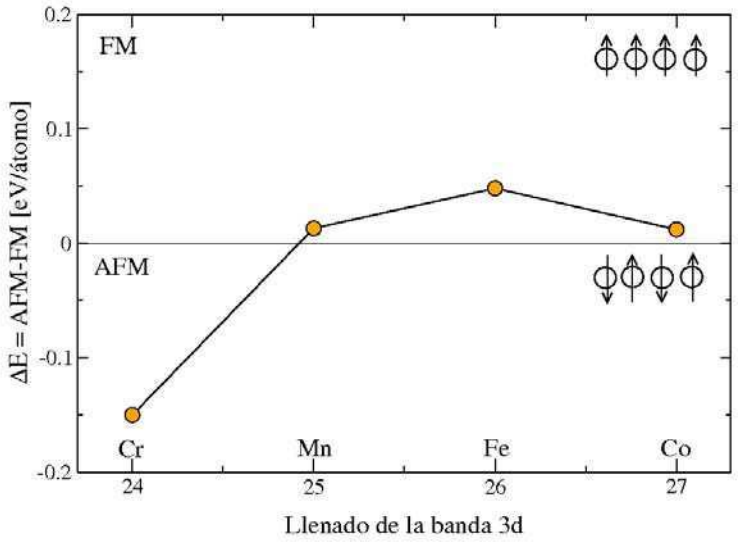


Figura 2.10: Diferencia de energía por átomo entre las configuraciones ferromagnética y antiferromagnética para cadenas aisladas de Cr, Mn, Fe y Co en función del llenado $3d$. La distancia interatómica es aquella a la cual las cadenas fueron luego depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$ y corresponde a $6{,}82a.u = 3{,}61\mathring{A}$.

pasa de ser AFM a ser FM a medida que se llena la banda 3d. Cadenas de átomos de Cr resultan antiferromagnéticas, mientras que cadenas de Fe resultan ferromagnéticas.

**Los detalles del cálculo para los sistemas mencionados en este capítulo se encuentran especificados en la tesis de seminario "Cadenas de espínes 3d sobre nitruro de cobre: Orden magnético"[76]

En cambio, para cadenas de Mn y Co encontramos un comportamiento débilmente ferromagnético. Los valores para la diferencia de energía ΔE se encuentran dentro de los valores reportados en trabajos previos para estos sistemas [10, 91] y se resumen en la Tabla 2.1, así como el momentos magnético total, en el intersticio y dentro del MT para las configuraciones FM y AFM .

Cuadro 2.1: Valores de diferencia de energía total entre las configuraciones AFM y FM, $\Delta E = AFM - FM$, momento magnético total, momento magnético en el intersticio y momento magnético dentro de la esfera de *muffin tin* para el estado FM, asi como también, el momento magnético dentro de la esfera de *muffin tin* para el estado AFM para las cadenas aisladas a la distancia interatómica de deposición. La diferencia de energía ΔE está dada en eV y por átomo. Los momentos magnéticos están en unidad del magnetón de Bohr.

Metal de transición	ΔE	$\mu_s(total)$	$\mu_s(inters.)$	$\mu_s(FM)$	$\mu_s(AFM)$
Cr	$-0{,}150$	$5{,}52$	$1{,}04$	$4{,}47$	$4{,}53$
Mn	$0{,}013$	$5{,}00$	$0{,}89$	$4{,}11$	$4{,}10$
Fe	$0{,}048$	$3{,}78$	$0{,}61$	$3{,}18$	$3{,}03$
Co	$0{,}012$	$2{,}49$	$0{,}38$	$2{,}10$	$2{,}07$

La diferencia entre el momento de espín dentro de la esfera de *muffin tin* de cada átomo con el momento de espín total en la celda unidad para la solución ferromagnética, nos da una medida del $spill\ over$ de la densidad de espín y, en consecuencia, del solapamiento entre las funciones de onda de átomos vecinos. Uno espera que esta diferencia decrezca a medida que nos movemos a lo largo de la serie $3d$, de acuerdo a la tendencia general del aumento en la localización de los orbitales d. Podemos observar que esto se cumple en nuestros resultados. Tal como era de esperar, dada la baja dimensionalidad de las cadenas, el momento magnético por átomo es en todos los casos mayor que en volumen y tiende al momento de espín atómico. Los valores obtenidos del momento magnético para cada MT se encuentran en concordancia con los reportados en la literatura utilizando diferentes códigos [10, 91, 70, 92].

En la Fig. 2.11 están graficadas las densidades de estado de las cuatro cadenas calcu-

ladas a la distancia interatómica que adquirirán al ser depositadas sobre el sustrato de CuN/Cu(001).

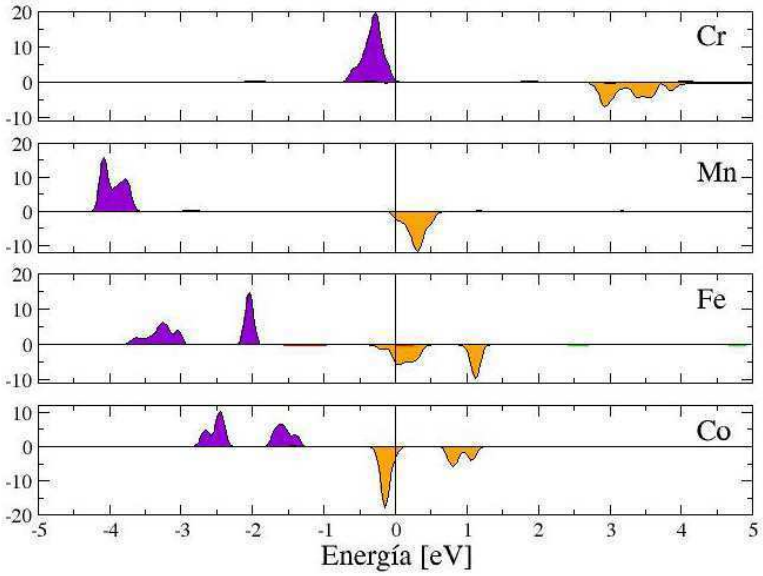


Figura 2.11: Densidad de estados parcial en la celda unidad de las cadenas aisladas de Cr, Mn, Fe y Co respectivamente. La energía de referencia corresponde a la energía de Fermi. Densidades de estados dadas por celda unidad.

Como sabemos el transporte de electrones y de espín son determinados por las características de la densidad de estados cerca del nivel de Fermi (E_F). Por lo tanto, resulta interesante examinar la DOS de las cadenas atómicas en la vecindad del E_F .

De la Fig. 2.11 vemos que la cadena de átomos de Cr, presenta la banda mayoritaria casi llena muy cerca del nivel de Fermi, mientras que la minoritaria está vacía. En el caso de Mn, Fe y Co la situación es diferente. Los estados con espín mayoritario (*up*) se encuentran ocupados, con una baja densidad de estados en el nivel E_F. Por el contrario los estados con espín minoritario (*dn*) están parcialmente ocupados. En estos casos, se dice que los sistemas tienen una alta polarización de espín (*highly spin-polarized*). Por lo general se cuantifica esta cantidad, mediante la polarización de espín P que se define como la relación de la densidad de electrones con espín up y espín dn en el nivel E_F, como muestra la ecuación

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}, \tag{2.1}$$

donde $N_{\uparrow}(E_F)$ y $N_{\downarrow}(E_F)$ corresponden a la densidad de estados con espín up y espín dn, respectivamente. Muchos de los materiales pensados para la espitrónica son los llamados *half-metals*, estos materiales actúan como un conductor para los electrones con una cierta orientación de espín, pero como un aislante o semiconductor para aquellos con orientación de espín opuesto. La polarización de espín de estos materiales puede 1 o -1 siendo de esta manera la conducción eléctrica completamente espín polarizada.

Los valores obtenidos para la polarizacion de espín P, para las cadenas de MT 3d se presentan en la tabla2.2.

Cuadro 2.2: Valores obtenidos para la polarización de espín para cadenas de átomos de Cr, Mn, Fe y Co

MT	P
Cr	$0{,}652$
Mn	$-0{,}996$
Fe	$-0{,}982$
Co	$-0{,}977$

Vemos que todas las cadenas presentan una alta densidad de polarización de espín en el estado FM. En especial, según muestran nuestros cálculos la cadena de átomos de Mn resulta ser un *half-metal*.

Nuestros cálculos concuerdan con resultados previos[91, 93, 94, 95]. Recientemente se observó experimentalmente, un pico de $0{,}5$G$_0$ (G$_0 = 2e^2/h$, conductancia cuántica), en cadenas de átomos de Co [96], lo que indicaría una conducción totalmente polarizada, como muestran nuestros resultados.

En la Fig. 2.12 presentamos la distribución de la densidad de carga entre los átomos de las cadenas de Cr, Mn, Fe y Co, respectivamente, a la distancia interatómica de de-

pósito en el estado FM, con el fin de observar el grado de ligadura entre los átomos de los distintos sistemas. La densidad de carga está distribuida isotrópicamente alrededor de los átomos de las cadenas, no existe acumulación de carga entre dos átomos vecinos, esto indica una unión de tipo esencialmente metálica entre los mismos.

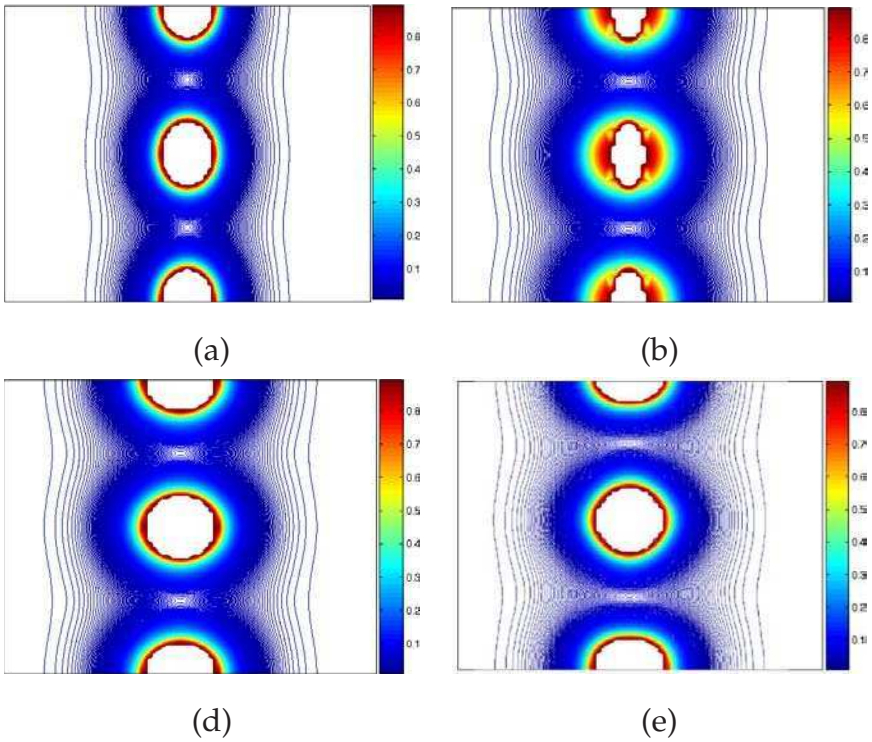


Figura 2.12: (a-d) Densidad de carga de cadenas de Cr, Mn, Fe y Co respectivamente, a distancia interatómica de depósito.

2.2. Cadenas libres de Cr, Mn, Fe y Co: GGA+U

También aplicamos el método $GGA + U^{SIC}$ a las cadenas libres de átomos de Cr, Mn, Fe y Co para estudiar el efecto de una mayor correlación sobre las mismas, debido a la baja dimensionalidad. Nos interesa conocer, si surgen cambios relevantes en las propiedades electrónicas y magnéticas al introducir un término de tipo Hubbard en comparación con los cálculos DFT previos.

Con el método GGA+U se pueden obtener varias soluciones que corresponden a dis-

tintos mínimos locales de la energía para distintas ocupaciones iniciales de los orbitales atómicos. Realizamos cálculos, partiendo de varias situaciones diferentes para la matriz densidad y obtuvimos los mismos resultados para las distintas condiciones iniciales, de esta manera nos aseguramos haber alcanzado el mínimo de energía.

En la tabla 2.3 presentamos los resultados para el valor del momento magnético de espín para las distintas cadenas libres y la correspondiente diferencia de energía $\Delta E = AFM - FM$. Los resultados de la tabla fueron obtenidos considerando U igual a 5eV para los átomos de Cr y Mn y 2 eV en el caso de átomos de Fe y Co respectivamente. Estos valores fueron calculados teóricamente para el caso de dímeros de Mn y Fe [24]. Utilizamos el mismo valor hallado para el Mn en el caso del Cr y el del Fe para el Co, por ser átomos que tienen una configuración electrónica similar entre sí. Además se encuentran dentro del rango de valores utilizados y reportados típicamente en la literatura para los MT 3d [24, 97, 98, 99, 100, 101, 102].

Cuadro 2.3: Valores de diferencia de energía total entre las configuraciones AFM y FM, ΔE, momento magnético total, momento magnético en el intersticio y momento magnético dentro de la esfera de *muffin tin* para el estado FM, asi como también, el momento magnético dentro de la esfera de *muffin tin* para el estado AFM para las cadenas aisladas de Cr, Mn y Fe respectivamente a la distancia interatómica de depósito sobre $Cu_2N/Cu(001)$. La diferencia de energía ΔE está dada en eV y por átomo.Los momentos magnéticos están en unidad del magnetón de Bohr.

Metal de transición	ΔE	$\mu_s(total)$	$\mu_s(inters.)$	$\mu_s(FM)$	$\mu_s(AFM)$
Cr	$-0{,}351$	5,60	0,99	4,61	4,64
Mn	0,021	5,00	0,67	4,33	4,33
Fe	0,035	4,00	0,63	3,37	3,09
Co	0,08	2,48	0,37	2,11	2,05

Observamos que la inclusión del término de tipo Hubbard, no influye en forma sustancial sobre los momentos, diferencias de energía ni orden magnético obtenidos. Tosatti y colaboradores utilizando el código SIESTA en la aproximación LDA estudiaron el efecto de las correlaciones electrónicas en hilos de Co, los valores obtenidos para los mo-

mentos magnéticos son ligeramente distintos y encuentran, al igual que en nuestro caso, que realizar un cálculo del tipo DFT+U no modifica las propiedades de estas cadenas [103].

2.3. Conclusiones

En este capítulo reportamos en forma sucinta resultados obtenidos previamente para las propiedades electrónicas del sustrato $Cu_2N/Cu(001)$ y también para cadenas aisladas de Cr, Mn, Fe y Co cuyas interacciones magnéticas se modificarán al depositarlas sobre el sustrato, como se verá en capítulos posteriores. Hemos comprobado que un tratamiento más allá de DFT (DFT+U) no genera variaciones de importancia en las propiedades magnéticas de estos sistemas.

Capítulo 3

Cadenas "3d" sobre Cu_2N/Cu(001): efecto del entorno sobre las propiedades electrónicas y magnéticas.

En el capítulo anterior hemos analizado resultados obtenidos, por un lado, para las propiedades electrónicas del sustrato sobre el que se depositarán cadenas de átomos de metal de transición 3d y, por el otro, cómo es la interacción magnética dentro de estas cadenas cuando están libres en el vacío.

Las interacciones magnéticas en nanoestructuras son objeto de intenso estudio dado que en la actualidad es posible manipular y detectar el estado magnético de nano-objetos como se ha dicho en la introducción. En la literatura se reportaron estudios sobre diferentes estructuras monoatómicas tales como nanotubos y cadenas suspendidas, cuyas propiedades fundamentales se han investigado tanto teórica [104] como experimentalmente [105]. La interacción de los espines en sistemas unidimensionales es de interés para el estudio del transporte de espín y por otro lado la interacción entre los átomos de los nano-objetos a través del sustrato sobre el cual están depositados, puede llegar a ser relevante en la determinación de las características que nos interesan, entre ellas el or-

den magnético del estado fundamental. Es por esto, que se reportaron diversos estudios sobre el comportamiento magnético y electrónico de sistemas nanoestructurados depositados sobre films delgados crecidos sobre metales [106, 107, 108]. Trabajos realizados con dímeros de Mn sobre NiAl(110) muestran que el impacto de la superficie sobre la interacción de intercambio puede ser crucial[109].

Como mencionamos en la introducción como consecuencia del trabajo [5] hubo varios estudios teóricos para explicar la naturaleza de la interacción magnética y comprender el estado fundamental hallado por Hirjibehedin *et.al.* (cadenas de Mn depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$)[5]. Sin embargo, la comprensión de la interacción de intercambio magnética en cadenas de espines crecidas sobre estas superficies era un campo aún no suficientemente explotado al comenzar este trabajo de tesis.

En este capítulo reportamos los resultados de un estudio sistemático del acoplamiento magnético entre átomos de metales de transición 3d (Cr, Mn, Fe, y Co) al depositar cadenas de los mismos sobre una monocapa de Cu_2N crecida sobre Cu(001). Consideramos cuatro geometrías de adsorción posibles para las cadenas monoatómicas. Calculamos el estado fundamental magnético para cada geometría de adsorción y mostramos los resultados obtenidos en función del llenado del orbital d de los átomos de las cadenas. Por último y teniendo en cuenta que las cadenas de átomos magnéticos no forman parte de un metal itinerante, estudiamos la importancia e incidencia de la correlación fuerte, haciendo cálculos del tipo $DFT + U$.

3.1. Detalles del cálculo

Para simular los sistemas que tienen las cadenas depositadas o adsorbidas, consideramos nuevamente superceldas que se repiten periódicamente formadas por tres capas atómicas de Cu(001) rodeadas a ambos lados por una monocapa de Cu_2N y una región de vacío de 10.2 Å que permite descartar la interacción entre celdas adyacentes. El plano xy, base de la súper-celda está formado por los vectores unidad $\bar{a}_1$ y $\bar{a}_2$, y la altura está

definida por el vector $\bar{a}_3$. Los vectores $\bar{a}_1$,$\bar{a}_2$ y $\bar{a}_3$ están dados por: $\bar{a}_1$ =2d_0(1,0,0), $\bar{a}_2$ = d_0(0,1,0) y $\bar{a}_3$ = 12d_0(0,0,1) con d_0=3.61 Å Fig.3.1.

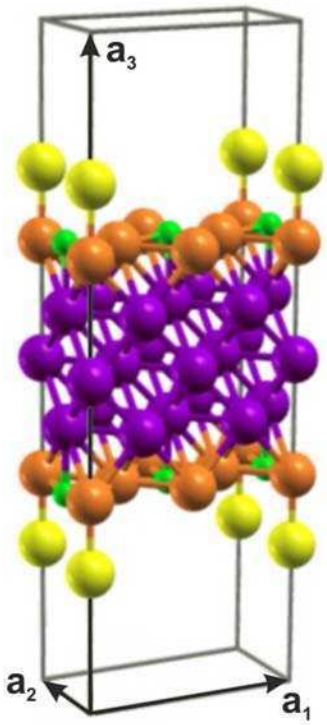


Figura 3.1: Supercelda formada por una monocapa de Cu2N crecida sobre Cu FCC en la dirección (001) y átomos de MT depositados los Cu en los sitios (0,0,0) y 2d_0(1,0,0). En naranja y verde, se muestran los átomos de Cu y N respectivamente que forman la monocapa de Cu_2N. Los átomos del Cu(001) están representados en violeta y en amarillo los átomos de MT.

La distancia interatómica entre los átomos de la cadena cuando son depositados sobre el sustrato Cu_2N/Cu(001), 3.61 Å, es sólo 0.27 % más chica que la constante de red del Cu que se obtiene minimizando la energía total del Cu en volumen con respecto al parámetro de red (ver 2). Hacemos uso de la simetría de inversión depositando cadenas atómicas infinitas a ambos lados del film (*slab*) y colocamos las cadenas a una distancia de 7,2 Å una de otra. La energía de interacción magnética entre cadenas a ambos lados del sustrato es de 2 meV, resultando de un orden de magnitud menor que la interacción entre los átomos de cada cadena (lo cual justifica el uso de sólo tres capas de Cu para el sustrato). Además, obtuvimos que la diferencia en la energía de intercambio entre cadenas separadas 7,2 Å y 14,4 Å es del orden de lo obtenido para la energía de intercambio

entre cadenas a través del *slab*.

Los radios de *Muffin Tin*, RMT, considerados para los MT varían entre 1.77 y 2.25 a.u, para los nitrógenos los valores de RMT se encuentran entre 1.40-1.59 a.u, mientras que los valores de RMT para los Cu se encuentran entre 1.80-1.90 a.u.

Como parámetro de corte para determinar el número de ondas planas se utilizó un R_{MT} $K_{max} = 7$, resultando en 100 ondas planas o más por átomo. Los valores de R_{MT} K_{max} y el número de puntos **k** seleccionados fueron tales que se garantizó la convergencia en energía con un error del orden de 10^{-3} eV por celda. La precisión de los cálculos con respecto al número de puntos de **k** está garantizada, habiendo testeado con 12, 24, y 72 puntos **k** en la primera zona de Brillouin.

Debido a la reducción del número de coordinación y a la naturaleza covalente de la monocapa de Cu_2N , el entorno local podría jugar, en principio, un papel relevante en la estructura electrónica y magnética de las cadenas una vez depositadas. Por esto una buena relajación de la posición de los átomos de los sistemas es importante. Hemos relajado (optimizado), en todos los casos, exclusivamente para el caso de cadenas ferromagnéticas, ya que el orden magnético afecta a los parámetros estructurales en menos de un 1 por ciento [10]. Cabe mencionar, que cuando la diferencia total de energía entre los estados FM y AFM es inferior a 5 meV por átomo magnético, es recomendable relajar también la configuración AFM. Debemos tener en cuenta que la relajación de los sistemas a partir de una configuración de espín antiferromagnética, implica necesariamente duplicar el tamaño de la celda unidad, lo que aumenta el tiempo de cálculo. En cada caso se relajaron las posiciones de los átomos hasta que las fuerzas residuales sobre cada átomo fueron menores que 0.05 eV/Å. Para comparar las energías totales entre los estados FM y AFM se duplicó la celda unidad FM mostrada en la Fig. 3.1.

3.2. Las distintas geometrías y reconstrucción superficial

Para las cadenas de Cr, Mn, Fe y Co consideramos 4 sitios de depósito posibles. En la Fig. 3.2 presentamos en (a) una vista superior del sustrato $Cu_2N/Cu(001)$, mientras que en las Fig. 3.2 (b-e) se muestran las vistas superiores de las distintas configuraciones consideradas para la adsorción de las cadenas de MT. Los círculos amarillos muestran el sitio de depósito de los átomos para cada caso.

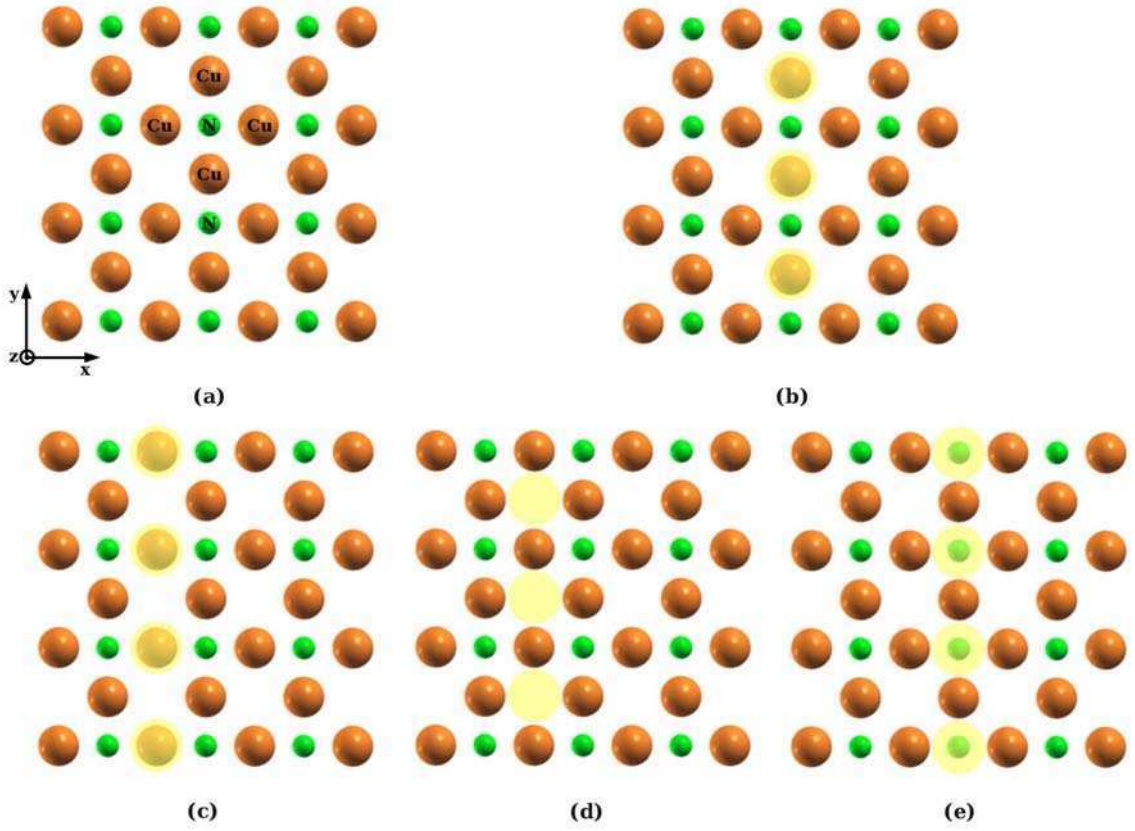


Figura 3.2: Vista superior de los diferentes sitios de depósito de cadenas de átomos de MT 3*d* sobre $Cu_2N/Cu(001)$.(a) monocapa Cu_2N , (b)-(e) los círculos amarillos muestran el sitio de depósito de los átomos de las cadenas correspondientes a los arreglos de *s1*, *s2*, *s3* y *s4* respectivamente.

Comenzamos nuestro estudio, analizando las dos geometrías experimentales para dímeros y cadenas de átomos de Mn [5], *s1* y *s4*. A efectos de comprender la influencia del entorno en las cadenas, consideramos dos geometrías complementarias a las anteriores, (c) *s2* y (d) *s3*. A continuación describiremos en detalle las distintas configuraciones y

la reconstrucción superficial que sufrió cada una de ellas luego de que se relajaran los sistemas.

En la geometría *s1* Fig. 3.2(b), las cadenas de metal de transición se depositan directamente sobre los Cu de la monocapa de nitruro de cobre, en la dirección definida por el eje que contiene a dos átomos de N como vecinos más cercanos al Cu (en adelante, dirección de los N). Al ordenamiento resultante lo llamamos *s1*. En concordancia con lo obtenido experimentalmente [24], observamos que después de la relajación los átomos de N del nitruro de cobre se desplazan significativamente, alejándose del sustrato y formando cadenas diatómicas con los átomos de las cadenas depositadas como se muestra en la figura 3.3.

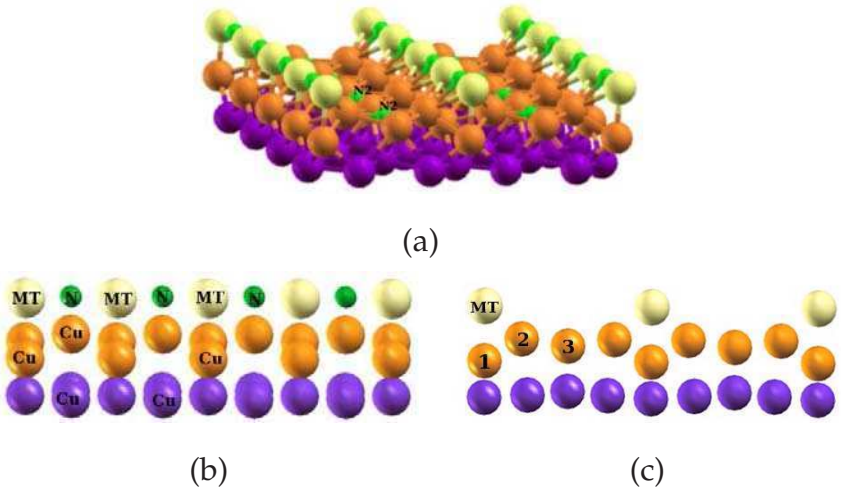


Figura 3.3: Estructuras ya relajadas para cadenas de Cr, depositadas sobre Cu_2N/Cu(001) para la geometría *s1*. (a) Vista superior del sistema. (b)-(c) Cortes transversales paralelo (dirección de los N) y perpendicular a la dirección de N. Los átomos de N y metal de transición están representados en verde y amarillo, respectivamente. Para una mejor visualización de la reconstrucción atómica, mostramos en naranja los átomos de Cu de la monocapa de Cu_2N y en violeta los Cu que corresponden a la primer capa de Cu(001).

En la tabla 3.1, reportamos los valores de altura para los átomos de MT (Cr, Mn, Fe, Co) y de los diferentes átomos que conforman la monocapa de Cu_2N. Los valores están dados según el eje z, y están tomados con respecto de la segunda monocapa formada por átomos de Cu pertenecientes al Cu(001), ya que como veremos en lo sucesivo, esta monocapa no sufre cambios estructurales relevantes en ninguno de los sistemas con-

Cuadro 3.1: Distancia según el eje z, para el sistema *s1* del: MT, N, Cu1, Cu2, Cu3 y el nitrógeno que no forma parte de las cadenas diatómicas (N2) respecto de la de la segunda monocapa de Cu. Todos los valores están en Å.

	Cr	Mn	Fe	Co
MT	3.92	3.98	3.95	3.79
N	4.00	3.91	3.81	3.77
Cu1	1.57	1.60	1.61	1.52
Cu2	2.40	2.50	2.57	2.52
Cu3	2.11	2.12	2.06	2.06
N2	2.03	2.05	2.04	2.21

siderados. La nomenclatura que asignamos a cada átomo, se mantiene a lo largo del análisis de todos los sistemas a estudiar. Sólo se cambia el sitio en donde se construyen las cadenas.

En el sistema *s1*, N denota al átomo de nitrógeno que forma parte de la nanoestructura lineal diatómica y denominamos N2 a los nitrógenos que continúan siendo parte de la monocapa Cu_2N. Como vemos de la Fig. 3.3, Cu1 corresponde al átomo de cobre debajo del MT, y para un mayor análisis de los cambios estructurales de los sistemas, consideramos también los átomos de cobre Cu2 y Cu3. De esta manera, presentamos de forma completa como cada átomo de la superfice y de la cadena, se ve afectado por la relajación.

En *s1* los MT de la cadena se ubican levemente por encima o por debajo, unos 0.11 Å, de los átomos de N. La distancia MT-N es de 1.82 Å para los distintos MT considerados. Los átomos Cu1 debajo de las cadenas diatómicas son segundos vecinos de los átomos de MT. La distancia entre ellos es del orden de 2.4 Å. Esto está en concordancia con lo obtenido experimentalmente [24]. De la tabla, se observa claramente, que sólo los N primeros vecinos de los Cu1 sobre los que se construye la cadena, se ven afectados por la relajación de forma significativa. Se puede observar que los Cu1 debajo del MT, tienden a alejarse de la monocapa de Cu_2N en dirección opuesta a los N, es decir, hacia los Cu

de la superficie Cu(001).

La Fig. 3.2 (c) muestra una vista superior de la configuración *s2*, en la que las cadenas fueron construídas sobre átomos de Cu en la dirección de los huecos de la monocapa. De esta manera a ambos lados del MT se ubican dos átomos de N en dirección perpendicular a la cadena. La elección de este sistema, estuvo motivada, por dos razones, por un lado, nos interesa estudiar si los átomos de N, luego de la relajación se elevan lejos del sustrato como sucede en el sistema *s1*, por otro lado, debido a que el entorno de los átomos de MT se asemeja a los sistemas formados por impurezas de átomos de MT depositados sobre Cu_2N/Cu(001)[110], nos resulta de interés comparar el comportamiento de la interacción magnética con estos últimos. En este caso de la geometría *s2*, los átomos de N de la monocapa primeros vecinos del MT, presentan un comportamiento similar a los mismos en el sistema *s1*, alejándose del sustrato, en dirección hacia las cadenas, como se ve en la Fig. 3.4.

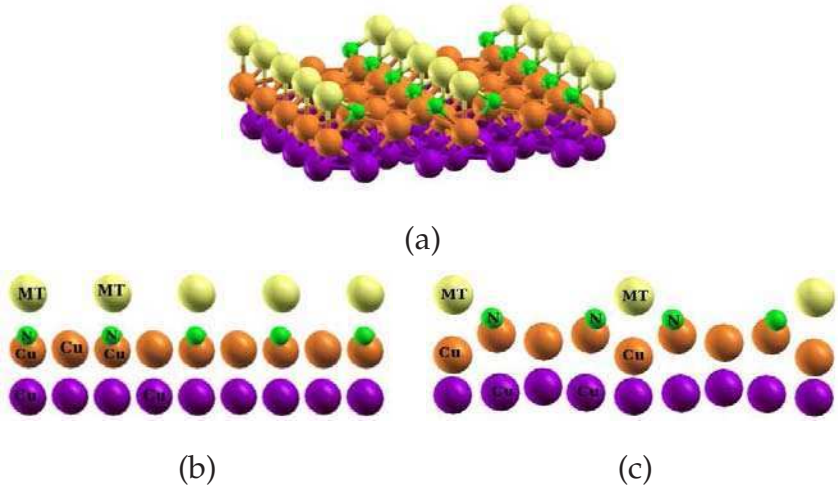


Figura 3.4: (a) Vista superior del sistema *s2*, (b)-(c), cortes paralelo y perpendicular a las cadenas . Los átomos de N y metal de transición están representados en verde y amarillo respectivamente. En naranja se representan los átomos de Cu que forman parte de la monocapa de Cu_2N y en violeta los Cu que corresponden a la primer capa de Cu(001).

La tercera geometría estudiada es la *s3*. En este caso, las cadenas están construídas sobre los huecos de la monocapa de Cu_2N (Fig. 3.2(c)) . Esta configuración nos resulta de interés ya que los átomos de las cadenas no tienen como primeros vecinos a átomos de

N de la monocapa, como en el resto de las geometrías incluyendo la *s4* que mostraremos más adelante. En la Fig. 3.5, se observa que el efecto de la relajación en la configuración *s3* ocasiona que cada metal de transición tenga como primeros vecinos a cuatro átomos de Cu. Los cuatro átomos de N de la monocapa, ahora segundos vecinos del MT, no se ven afectado de manera relevante.

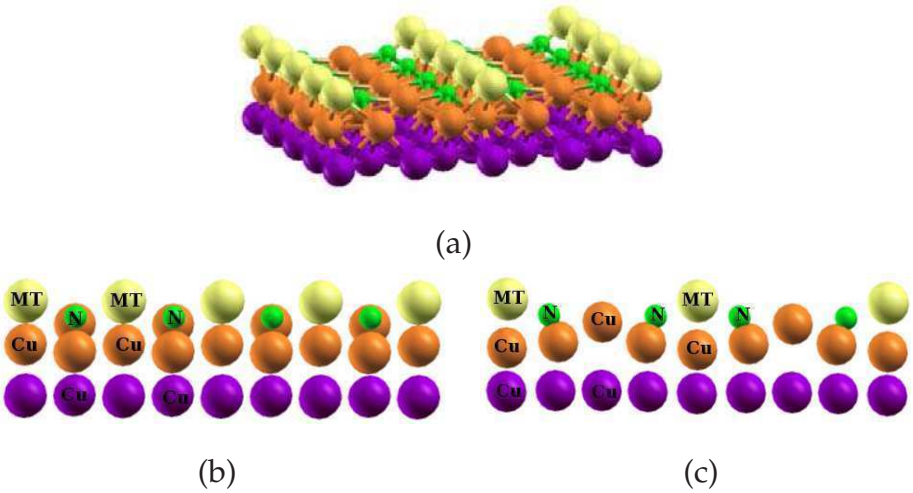


Figura 3.5: Estructura relajada para cadenas de Cr depositadas sobre Cu_2N/Cu(001). (a) sistema *s3*, en (b)-(c), cortes paralelo y perpendicular a las cadenas. Los átomos N y metal de transición están representados en verde y amarillo respectivamente. Mostramos en naranja los átomos de Cu de la monocapa de Cu_2N y en violeta los Cu que corresponden a la primer capa de Cu(001).

En la tabla 3.2 presentamos los valores de distancia para cada átomo del Cu_2N y de la cadena, en la dirección z, de los sistemas *s2* y *s3*, respecto de la segunda monocapa del slab.

El efecto de la relajación en la configuración *s2* ocasiona que los átomos de N laterales al MT se eleven, a una distancia entre átomos del rango de 1.8-1.9 Å dependiendo del MT. Los Cu por debajo de los átomos de las cadenas se ubican a 2.3-2.4 Å de ellos. En esta configuración cuatro átomos de Cu, son terceros vecinos a una distancia de 2.9 Å de cada MT.

En el caso de la estructura *s3*, la relajación del sistema, produce que cada metal de transición tenga cuatro átomos de Cu a una distancia de 2.4-2.6 Å y cuatro N a 2.5 Å. El Cu debajo de cada MT es parte del Cu(001) y se encuentra a una distancia de 3.4-3.5 Å

Cuadro 3.2: Distancia según el eje z, para los sistemas *s2* y *s3* respectivamente, del: MT (Co), N Cu1, Cu2, Cu3 y el nitrógeno que no forma parte de las cadenas diatómicas (N2) respecto de la de la segunda monocapa de Cu. Todos los valores están en Å.

	Cr	Mn	Fe	Co
MT	3.49	3.50	3.39	3.36
N	2.85	2.84	2.84	2.75
Cu1	1.65	1.66	1.66	1.30
Cu2	1.85	1.87	1.89	1.90
Cu3	2.58	2.58	2.57	2.46
N2	2.85	2.84	2.84	2.75

	Cr	Mn	Fe	Co
MT	3.99	3.95	3.92	3.88
N	2.93	2.85	2.85	2.84
Cu1	1.60	1.57	1.58	1.59
Cu2	2.32	2.34	2.35	2.37
Cu3	1.81	1.86	1.87	1.89
N2	2.93	2.85	2.85	2.84

del átomo de MT correspondiente a la cadena depositada.

La Fig. 3.2 (d) muestra una vista superior de la segunda configuración elegida por los experimentales para depositar los átomos de Mn. En este caso las cadenas de metal de transición se construyen sobre los átomos de N de la monocapa de nitruro de cobre. Esta configuración es la que denominamos *s4*. Luego de la relajación como se ve de la Fig. 3.6 (a), no se observan, cambios estructurales significativos conforme a lo ya reportado [5].

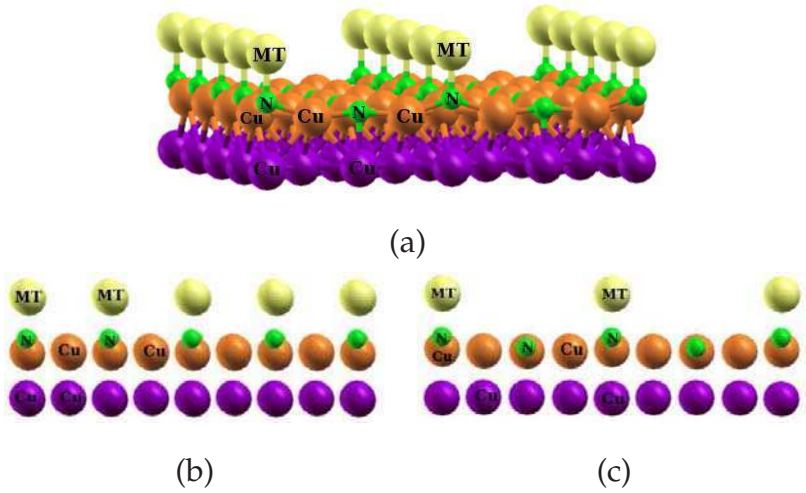


Figura 3.6: Estructuras relajadas, para cadenas de Cr sobre Cu_2N/Cu(001). (a) sistema *s4*, en (b)-(c), los cortes paralelo y perpendicular a las cadenas. Los N y MT están representados en verde y amarillo, respectivamente. Mostramos en naranja los átomos de Cu que son parte de la monocapa de Cu_2N y en violeta los Cu que corresponden a la primer capa de Cu(001).

En *s4*, los átomos de N, que se encuentran debajo del MT correspondiente, se relajan en dirección al MT, sin dejar de ser parte del sustrato. Los Cu pertenecientes tanto a la monocapa como al Cu(001) no sufren cambios relevantes. En la Fig. 3.6 también se observa, que los átomos de N donde no se depositan átomos de MT que conforman las cadenas, no sufren cambios. En la tabla 3.3 presentamos los valores de distancias según el eje z y respecto de la segunda monocapa del sustrato.

Cuadro 3.3: Distancia según el eje z, para el sistema *s4*, del: MT, N, Cu1, Cu2, Cu3 y el nitrógeno que no forma parte de las cadenas diatómicas (N2) respecto de la de la segunda monocapa de Cu. Todos los valores están en Å.

	Cr	Mn	Fe	Co
MT	4.43	4.59	4.45	4.43
N	2.59	2.74	2.67	2.68
Cu1	2.08	2.06	1.96	2.03
Cu2	2.01	2.02	2.09	2.09
Cu3	1.95	1.98	1.96	1.95
N2	2.12	2.08	2.09	2.09

Para la estructura *s4* la distancia entre cada átomo de la cadena $3d$ y el N debajo varía de 1.7 Å a 1.8 Å dependiendo del llenado de los orbitales $3d$. Los cuatro átomos de Cu más cercanos se encuentran a 3.0-3.1 Å de distancia del MT.

Resumiendo, dentro de cada configuración, la diferencia en las posiciones luego de la relajación es a lo sumo 0.14 Å y en cada una de ellas los átomos de nitrógeno N se alejan de la monocapa de Cu_2N en dirección a las cadenas. Esto último se refleja en la tabla 3.4, donde presentamos una compilación de los valores obtenidos para las cadenas de Co, en las diferentes configuraciones. La primera capa del Cu(001), (átomos de Cu representados en violeta en los gráficos previos), no presenta rugosidad. La distancia en la dirección $\hat{z}$ varía según la configuración a lo sumo 0.07 Å respecto de la capa central del Cu(001).

Luego del análisis de la relajación de las cuatro configuraciones, vemos que el depó-

Cuadro 3.4: Distancia según el eje z del: MT (Co), N, Cu1, Cu2, Cu3 y el nitrógeno que no forma parte de las cadenas diatómicas (N2) respecto de la de la segunda monocapa de Cobre. Todos los valores están en Å.

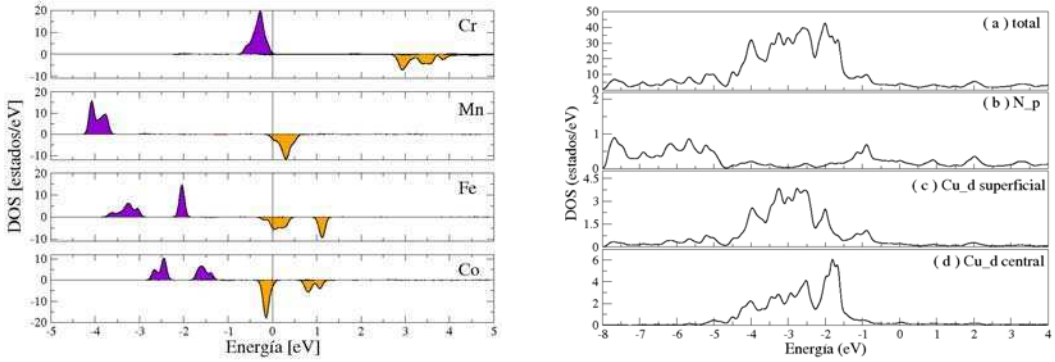
	$S1$	$S2$	$S3$	$S4$
MT	3.79	3.88	3.36	4.42
N	3.77	2.84	2.75	2.68
Cu1	1.52	1.59	1.30	2.03
Cu2	2.52	2.37	1.90	2.09
Cu3	2.06	1.89	2.46	1.95
N2	2.21	2.84	2.75	2.09

sito de las cadenas sobre la monocapa de Cu_2N, induce modificaciones importante de la estructura atómica de la superficie para todos los casos considerados. Estas modificaciones entonces, definen el entorno local de cada MT.

3.2.1. Efecto del entorno en las densidades de estados de los átomos de las cadenas

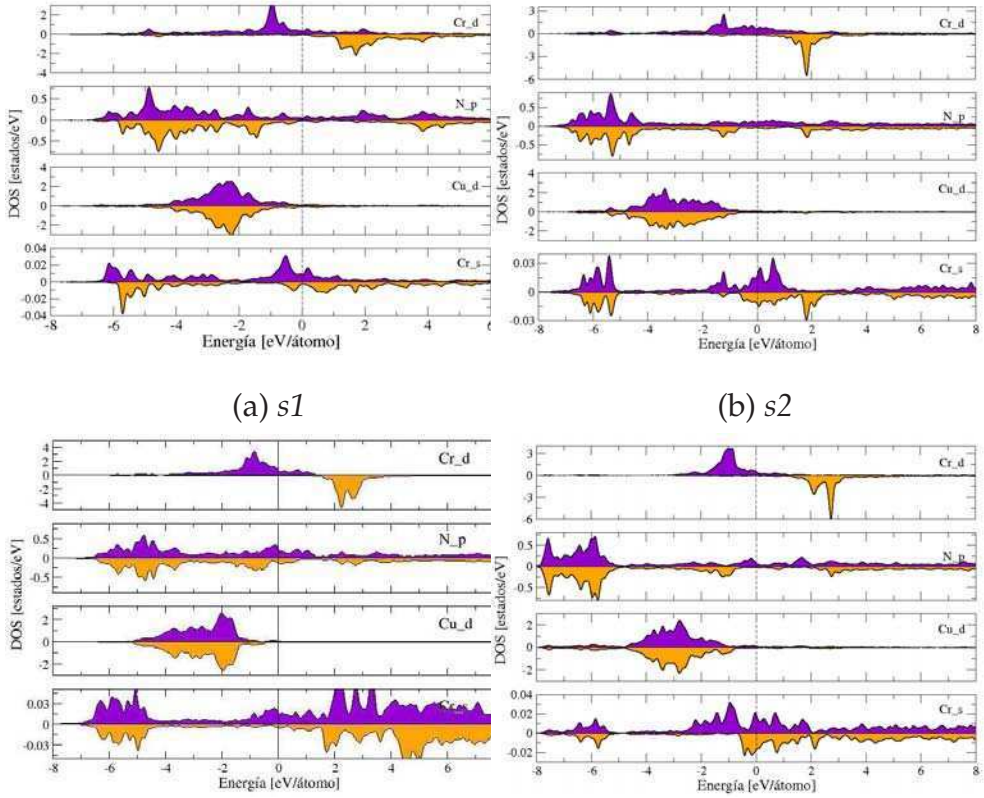
En esta sección mostramos como varía la hibridización de las cadenas dependiendo de la simetría local y a su vez, cómo se ven afectados los átomos de la monocapa en cada sistema, para eso comparamos con los resultados ya presentados para las cadenas aisladas y para el Cu_2N/Cu(001) en el capítulo 2. Para un mejor seguimiento de los resultados incluimos gráficos de densidad de estados de las cadenas libres y del sustrato en la Fig. 3.7.

En la Fig 3.8 mostramos las densidades de estados totales y locales, *up* y *dn*, para las distintas configuraciones de las cadenas de Cr en el estado FM. Incluimos la densidad de estados parcial correspondiente al orbital p y $3d$ del átomo de N y Cu , más cercanos al MT y perteneciente a la monocapa de Cu_2N.



(a) (b)

Figura 3.7: Densidad de estados, por celda unidad, ya presentadas en el capítulo 2, (a) para cadenas libres de MT (Fig.2.11) y (b) densidad de estados total para el $Cu_2N/Cu(001)$ film y densidad de estado parcial para (b) $2p$ N, (c) $3d$ superficie Cu y $3d$ de la capa central de Cu (Fig.2.8). La energía de referencia es la energía de Fermi.



(a) *s1* (b) *s2*

(c) *s3* (d) *s4*

Figura 3.8: Densidades de estados parciales, en la celda unidad, correspondientes a cadenas de átomos de Cr en las diferentes configuraciones estudiadas. (a) *s1*, (b) *s2*, (c) *s3* y (d) *s4*. Las mismas corresponden al estado FM. La energía de referencia es la energía de Fermi. Densidades dadas por celda unidad.

Al comparar con la DOS de la cadena aislada Fig.3.7, vemos una mayor deslocalización de los orbitales d para todos los sistemas debido a la interacción con el sustrato y/o formación de otro tipo de nanoestructuras. Una vez depositada la cadena, en todos los casos, la banda d del MT tiene un ancho de aproximadamente 2 eV, 1 eV más que en las cadenas aisladas. En cambio la banda d de los átomos de Cu de la superficie no sufre cambios relevantes si la comparamos con la d del Cu superficial en la Fig. 3.7(b).

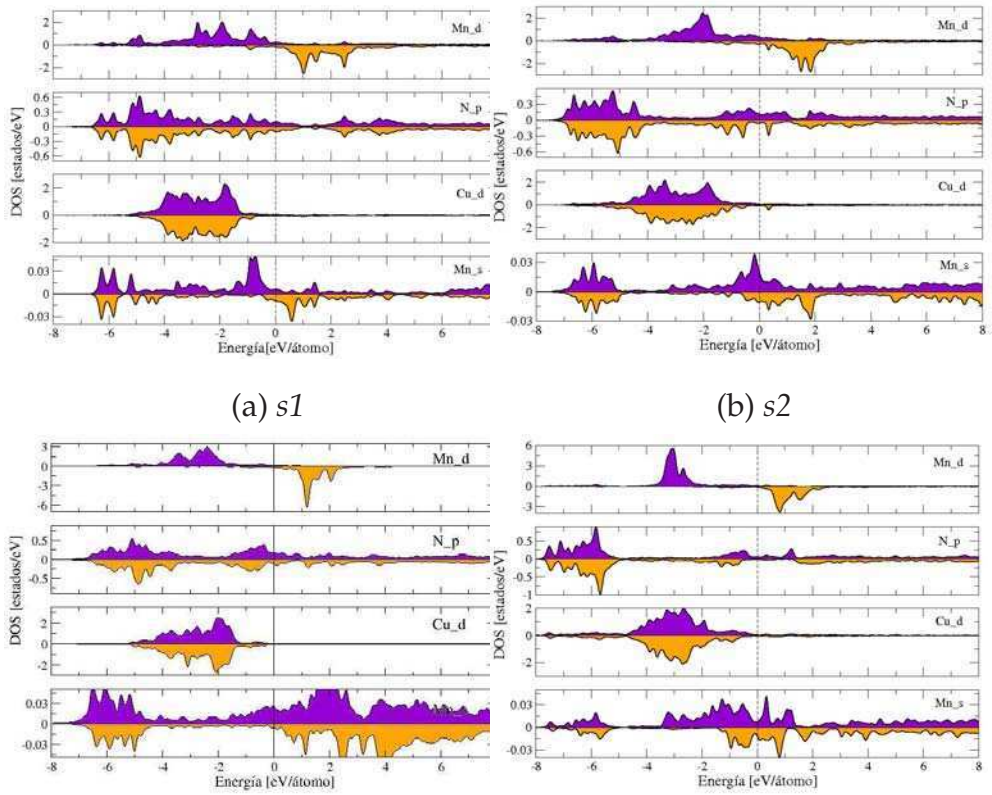
Para las cadenas de átomos de Mn, Fig.3.9, se ve una banda d más extendida que en el caso de cadenas de Cr. La banda mayoritaria tiene un ancho de unos 4 eV. En los sistemas *s3* y *s4*, la hibridización con el sustrato, origina que la banda minoritaria esté por arriba del nivel de Fermi. Los orbitales p de los N y los d de los Cu, se ven modificados de la misma manera que en presencia de cadenas de Cr.

En la Fig.3.10 mostramos la DOS de cadenas de átomos de Fe para las cuatro configuraciones. Al igual que en el caso de cadenas de Mn,la banda d sufre una fuerte deslocalización con respecto a la banda d de las cadenas aisladas. Los estados *dn* que tienen un ancho de alrededor de 0.6 eV en las cadenas libres, cuando son depositadas las cadenas, los estados *dn* se extienden 4 eV.

De la densidad de estados vemos , al igual que para Cr y Mn, que la hibridización entre los átomos de N y Cu de la superficie se modifica cuando las cadenas son depositadas. Los picos en la DOS del orbital p del N que aparecen cercanos a los -1.0 eV y entre -8 y -5 eV por debajo de la energía de Fermi (E_F) en la Fig.3.7 (b), solo se aprecian en la configuración *s4*. Para el resto de las geometías los estados del orbital p del N se extienden en toda la región entre 0 y -7eV.

Por útimo, presentamos los resultados para cadenas de Co. En la Fig.3.11 (a) mostramos la densidad de estados electrónicos AFM para la configuración *s1*. Para el resto de las configuraciones, (b)-(d) la DOS fue obtenida de los estados FM.

Los picos de la banda d que se ven claramente en -1.5 eV y -2.5 eV para las cadenas aisladas, sólo se pueden diferenciar en el sistema *s4* a pesar de la deslocalización de los d. En el resto de los sistemas hay un marcado ensanchamiento de la banda mayoritaria

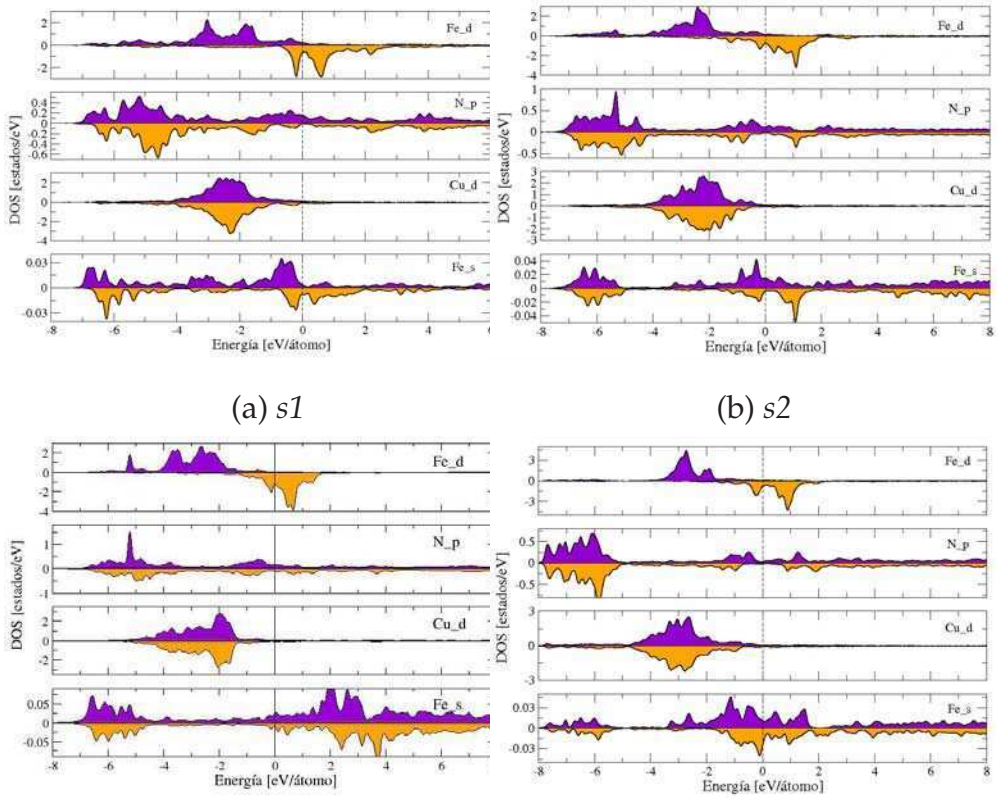


(a) *s1* (b) *s2*

(c) *s3* (d) *s4*

Figura 3.9: Densidad de estados parciales, en la celda unidad, correspondientes a cadenas de átomos de Mn en las diferentes configuraciones estudiadas en el estado FM. (a) *s1*, (b) *s2*, (c) *s3* y (d) *s4* Las mismas corresponden al estado FM.La energía de referencia es la energía de Fermi. Densidades dadas por celda unidad.

que se extiende, al igual que en cadenas de Mn y Fe, 4 eV. La banda minoritaria, que en las cadenas libres se encuentra localizada entre 0 y -0.5 eV por debajo de la energía de Fermi, cuando las cadenas son depositadas, está banda se deslocaliza, abarcando la región entre 0 eV y -2 eV por debajo de la energía de Fermi. Al igual que para el resto de los MT, los átomos de Cu, no sufren modificaciones relevantes. Sin embargo, de la comparación de las cuatro configuraciones para los diferentes llenados, vemos que en el caso de cadenas de Cr, la banda d de los Cu de la superfice primeros vecinos del MT no se hibridiza con la banda d del Cr. Esto se condice con el hecho de que la banda d de los átomos de Cr es la que presenta menor deslocalización en todas las configuraciones respecto del resto de los MT.



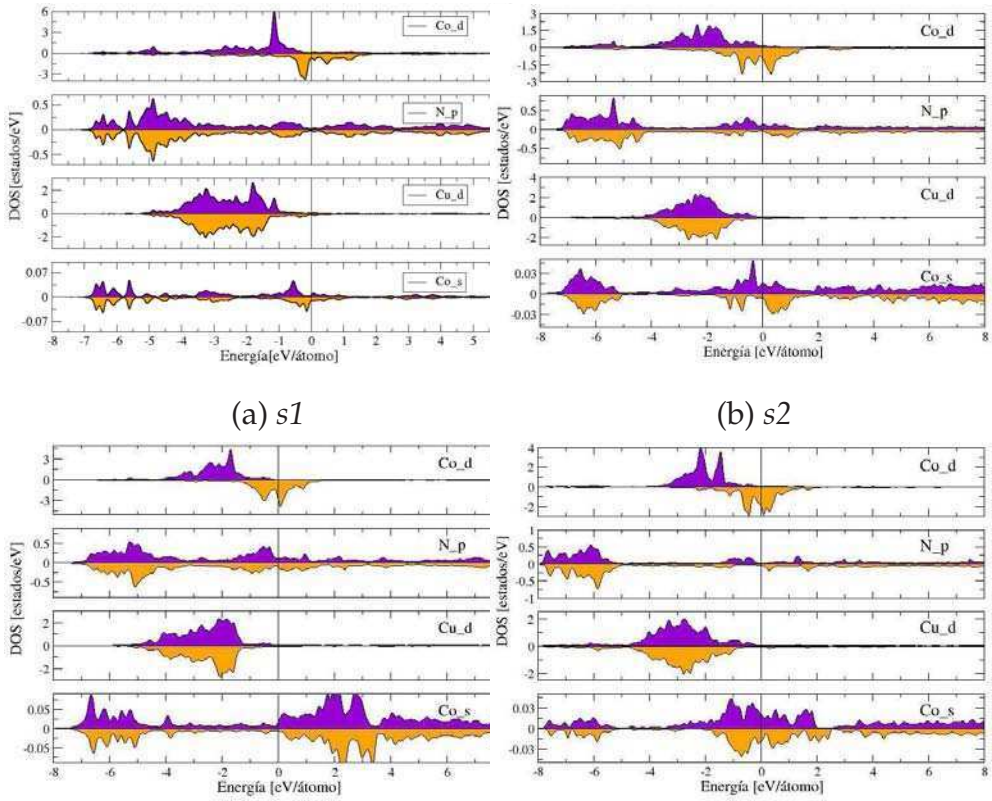
(a) *s1* (b) *s2*

(c) *s3* (d) *s4*

Figura 3.10: Densidad de estados parciales, en la celda unidad, correspondientes a cadenas de átomos de Fe en las diferentes configuraciones estudiadas en el estado FM. (a) *s1*, (b) *s2*, (c) *s3* y (d) *s4* Las mismas corresponden al estado FM.La energía de referencia es la energía de Fermi. Densidades dadas por celda unidad.

Los átomos de N en el caso de átomos de Co presentan el mismo comportamiento que para el resto de las cadenas de MT. En la configuración *s4*, vemos que tanto los N como los Cu de la superficie, presentan un comportamiento similar al que se observa para los mismos cuando las cadenas no están depositadas, Fig. 3.7. En términos generales, en la configuración *s4*, la densidad de estados es la que resulta más parecida a la de los sistemas, cadena y sustrato, por separado.

En términos generales, los resultados obtenidos de la comparación con las cadenas aisladas, son los esperados debido al aumento en el número de coordinación cuando las cadenas son depositadas, aumenta la hibridización y como consecuencia los sistemas son menos localizados.



(a) *s1* (b) *s2*

(c) *s3* (d) *s4*

Figura 3.11: Densidad de estados parciales correspondientes a cadenas de átomos de Co en las diferentes configuraciones estudiadas. (a) *s1*, (b) *s2*, (c) *s3* y (d) *s4* Las mismas corresponden al estado FM, excepto para la configuración *s1* salvo para el Co, donde se mostramos la densidad de estados AFM. La energía de referencia es la energía de Fermi. Densidades dadas por celda unidad.

3.3. Estructura electrónica y tipos de unión

A continuación mostraremos como la distribución de densidad electrónica de las cuatro configuraciones estudiadas, determina el tipo de unión entre las cadenas depositadas y el sustrato, para finalmente ser responsable de la naturaleza de la interacción magnética.

La simetría o asimetría de la distribución de carga juega un papel fundamental en la determinación de las propiedades químicas de las moléculas y por consiguiente, esta propiedad de la distribución de carga se utiliza como base para la clasificación de los enlaces químicos. Podemos prever dos extremos de la distribución de la densidad de carga

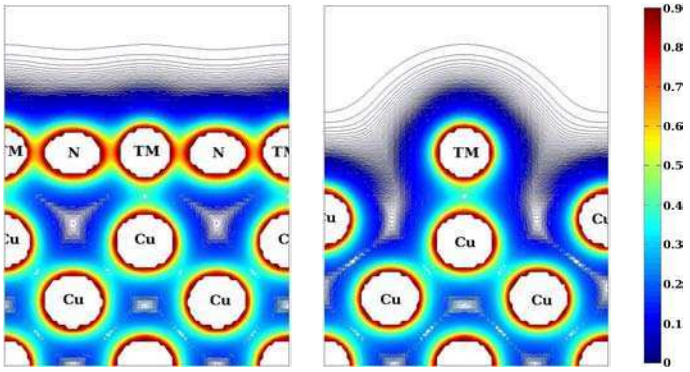
de valencia. Cuando la densidad de carga entre dos átomos vecinos se localiza direccional y homogéneamente es decir, un reparto homogéneo de la densidad de carga entre dos átomos, corresponde a un tipo de unión covalente. Por otro lado una distribución asimétrica de la carga corresponde a un enlace iónico, es decir la carga se localiza en la región de un solo núcleo. Existe un espectro continuo de situaciones intermedias que se extienden entre ambos extremos. Por lo general, una distribución de los electrones en el enlace covalente entre átomos en una molécula diatómica heteronuclear no se comparte de manera uniforme debido a que es energéticamente favorable para los electrones que se encuentran más cerca de un átomo que del otro. Este desequilibrio en la distribución se traduce en un enlace polar covalente. Un tipo de enlace no polar, es el enlace metálico que proviene de electrones de valencia deslocalizados que forman un mar de electrones libres o casi libres y los núcleos metálicos dentro del metal. Bajo la descripción cuántica, los electrones de conducción dividen su densidad equitativamente sobre todos los átomos del sólido. Al ser un enlace deslocalizado se extiende en todas las direcciones y no esta limitado a una orientación determinada, como sucede en el caso de los sólidos con enlaces covalentes.

Como veremos a continuación, la manera en la que se distribuye la carga en el espacio para cada configuración de las cadenas nos permitirá diferenciar tres mecanismos diferentes a través de los cuales se unen las cadenas de MT al sustrato. Para el análisis, consideramos que si la densidad de carga, es homogénea entre átomos vecinos, presenta un máximo en la distribución de carga y la interacción tiene una orientación determinada, la unión entre dichos átomos es covalente, en cambio si la distribución de la carga es homogénea, presenta un mínimo entre ambos átomos y la dirección de la interacción es isotrópica, el enlace entre los átomos es metálico.

Los gráficos de densidad electrónica que mostraremos seguidamente, fueron realizados para el caso de cadenas de átomos de Mn. No observamos cambios relevantes en la densidad electrónica que corresponden, a cadenas de átomos con otro llenado de la banda $3d$.

En la Fig. 3.12 presentamos la densidad de carga para el sistema *s1*. (a) en el plano yz que contiene a las cadenas y (b) el plano xz perpendicular a la cadena.

En el caso de la configuración *s1*, los átomos de nitrógeno del sustrato terminan ubicándose casi a la misma altura que los átomos de las cadenas formando nanoestructuras diatómicas unidimensionales. Como vemos en la Fig.3.12 existe una acumulación de carga entre los átomos magnéticos y los N vecinos de cada átomo de metal de transición depositado. Las cadenas diatómicas resultantes están ligadas covalentemente. Estas estructuras se unen al resto del sustrato a través del Cu subyacente a cada MT. Al comparar la distribución de carga entre este Cu y el MT con la correspondiente entre los Cu pertenecientes al Cu(001), vemos que la densidad de carga es similar y muy baja. Concluimos que las cadenas diatómicas se unen metálicamente al sustrato .



(a) (b)

Figura 3.12: Densidad de carga para cadenas de átomos de Mn depositadas sobre Cu_2N/Cu(001) (configuración *s1*). (a) en la dirección de las cadenas, (b) perpendicular a las cadenas.

La densidad de carga en la configuración *s2* presentada en la Fig.3.13 muestra que las cadenas de átomos de MT 3d, mantienen su carácter monoatómico como se ve en la Fig. 3.13 (a). Sin embargo se unen covalentemente a los dos nitrógenos que tienen de primeros vecinos Fig.3.13 (b). Estos nitrógenos, asimismo, se unen covalentemente a la monocapa, como se observa de la Fig. 3.13 (c) y (d). Es decir, en esta geometría las cadenas mantienen su carácter monoatómico y se unen covalentemente al sustrato a través de los N primeros vecinos.

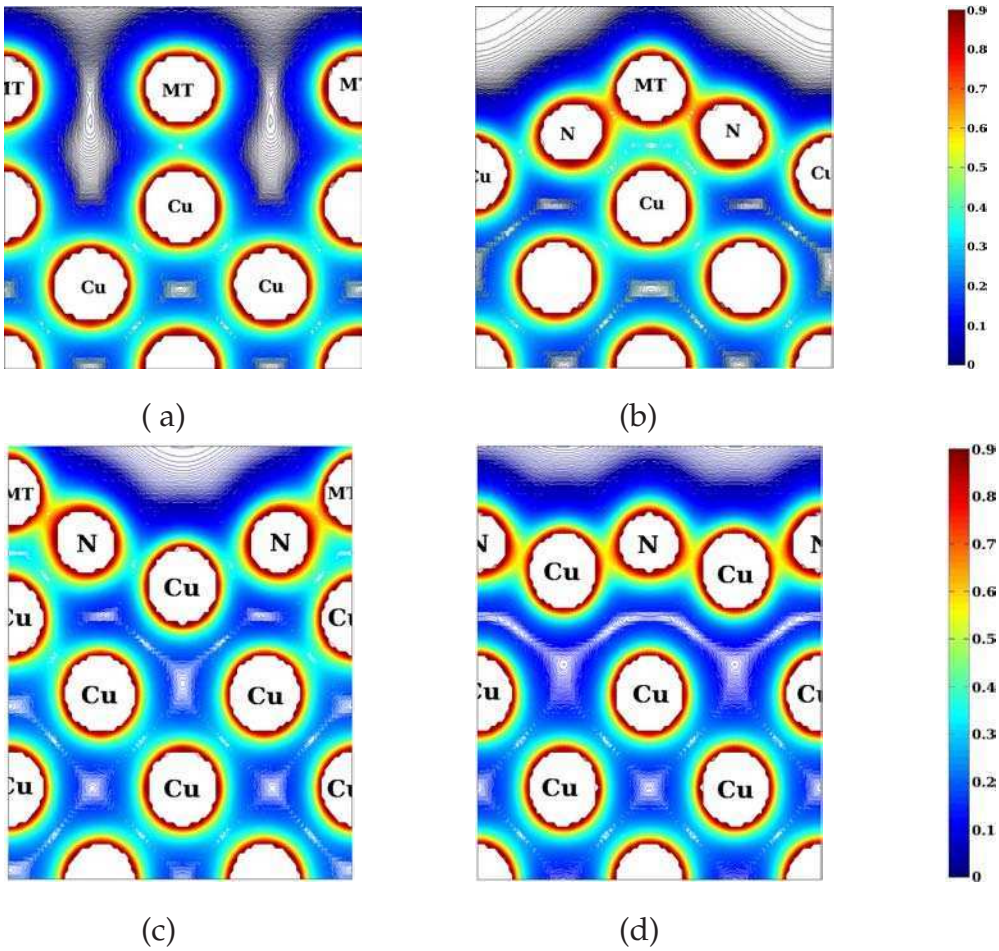
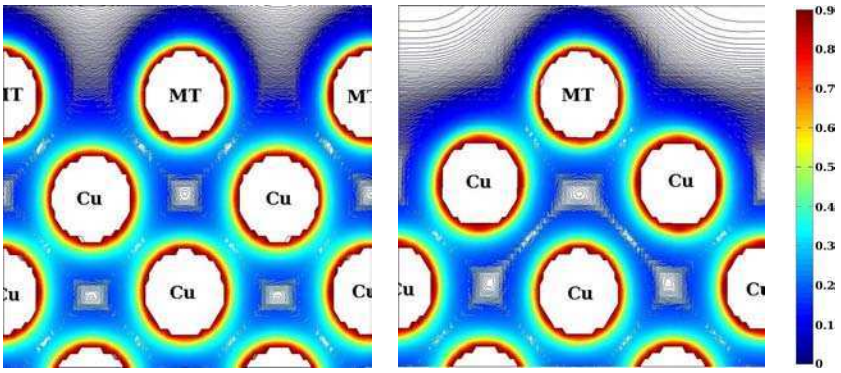


Figura 3.13: Densidad de carga para cadenas de átomos de Mn sobre $Cu_2N/Cu(001)$ en la configuracion *s2*: (a) en el plano yz que contiene a las cadenas de MT, (b) en el plano xz, perpendicular a las cadenas, de donde se ve la unión covalente entre el MT y los N laterales. Las figura (c) corresponde al mismo plano que en (b) pero centrado en el átomo de N, mientras que la figura (d) representa el plano yz, en este caso que contiene a los átomos de N.

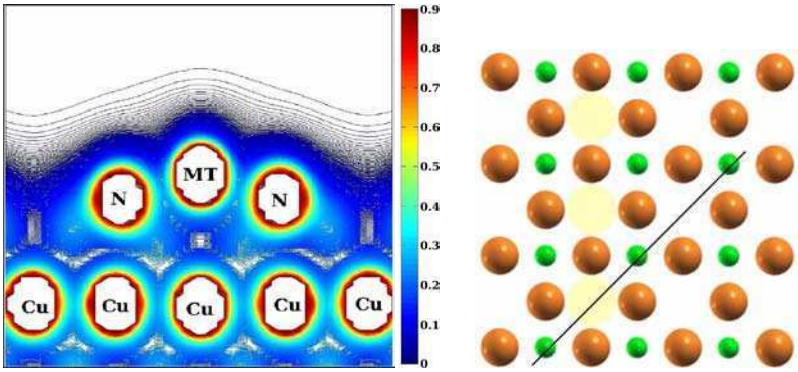
Como mecionamos en la sección 3.2, las cadenas en la configuración *s3*, están construidas sobre los huecos de la monocapa y sus primeros vecinos son Cu. En la Fig. 3.14 se muestra en (a) y (b) la densidad de carga electrónica en los planos, yz paralelo y xz perpendicular a las cadenas, respectivamente. En ambas imágenes vemos que el entorno local para cada átomo de MT de la cadena es metálico y las cadenas conservan el carácter monoatómico, Fig. 3.14(a). Sin embargo, como vimos hasta ahora en el resto de las configuraciones, los átomos de MT de las cadenas se unen covalentemente a los N más cercanos. En la Fig. 3.15 (a) presentamos un plano extra, que incluye a los N de

la monocapa, y en (b) mostramos esquemáticamente dicho plano. Vemos que en esta geometría no hay uniones covalentes entre las cadenas y los N de la superfice.



(a) (b)

Figura 3.14: Densidad de carga para cadenas de Mn en la configuración *s3* sobre $Cu_2N/Cu(001)$. (a) plano paralelo a la cadena , (b) plano perpendicular a la cadena.

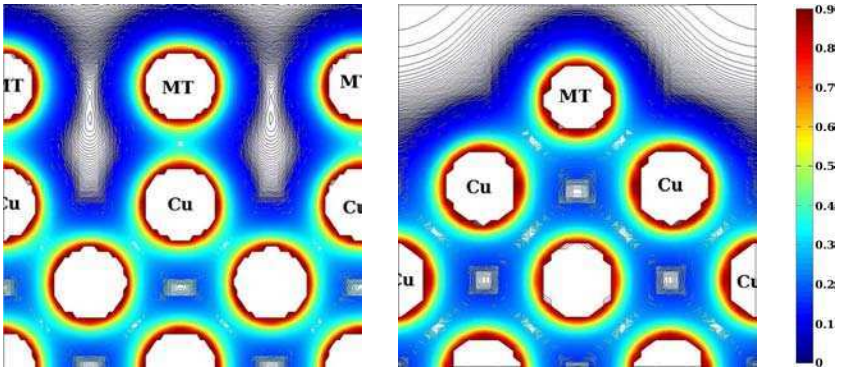


(a) (b)

Figura 3.15: Densidad de carga de una cadena de Mn depositada sobre $Cu_2N/Cu(001)$ según la configuración *s3*. Se representa en (a) el plano a través de los N, y en (b) se presenta de forma esquemática el plano seleccionado.

Una característica en estos sistemas es que su entorno local es metálico. Creemos, que dicho entorno resulta similar al que tendrían las cadenas de MT si se las depositara directamente sobre el Cu(001). Para confirmarlo, realizamos el análisis análogo, para las cadenas adsorbidas en los huecos del sustrato metálico. Llamamos a este sistema *s5*. En la Fig. 3.16 mostramos la densidad electrónica obtenida para este caso. Presentamos el

plano paralelo y perpendicular a la cadena de MT. Comparando la densidad de carga en ambos sistemas, *s3* y *s5*, concluimos que el entorno de las cadenas de MT es semejante y en ambos casos, la unión de las cadenas con el sustrato es metálica.



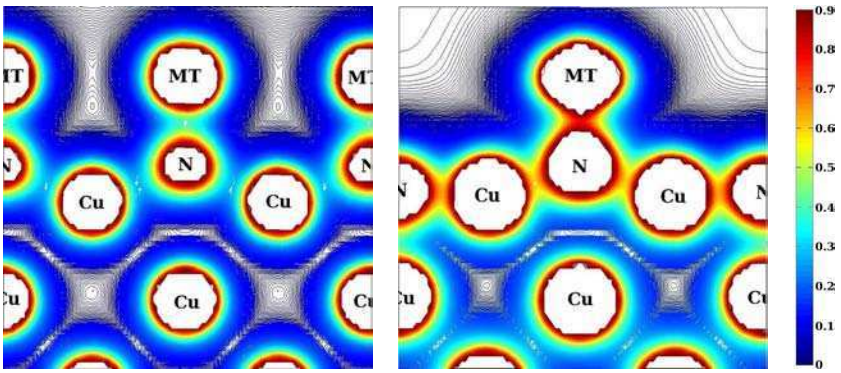
(a) (b)

Figura 3.16: Densidad de carga para cadenas de Mn en la configuración *s5* (a) en el plano paralelo, y (b) perpendicular a la cadena.

En la Fig. 3.17 mostramos la densidad de carga para la configuración *s4*. Podemos apreciar que en este caso las cadenas, se unen covalentemente a la monocapa de Cu_2N. Como se observa en Fig.3.17 (b), esta vez el enlace es a través de los N que se encuentran ubicados justo por debajo de cada átomo de MT. Lo destacable en esta geometría es la formación de una estructura molecular iónico-covalente en la superficie que incluye a los átomos de la cadena, y a los Cu y N que pertenecen a la monocapa de Cu_2N, uniéndose metálicamente a la capa de cobres subyacente, con una densidad de carga entre ambas, en algunos sitios, menor a la que hay entre los átomos de Cu pertenecientes al Cu(001). Solo entre átomos de N donde no se depositan los cadenas y el sustrato subyacente, se observa una densidad de carga mayor. En Fig.3.17(a) vemos el caracter monoatómico de estas cadenas.

Resumiendo, encontramos que las cadenas adsorbidas sobre Cu_2N se unen al sustrato a través de tres mecanismos diferentes, a decir:

i _ formando nanoestructuras diatómicas unidimensionales cuyos átomos se en-



(a) (b)

Figura 3.17: Densidad de carga de cadenas de Mn sobre $Cu_2N/Cu(001)$ para la configuración *s4* en el (a) plano paralelo y (b) perpendicular a la cadena.

cuentran unidos covalentemente entre ellos, mientras que la unión con el resto del sustrato resulta metálica (*s1*).

ii _ manteniendo su carácter monoatómico, y uniéndose de forma covalente con el sustrato (*s2* y *s4*).

iii _ manteniendo su carácter monoatómico, y uniéndose de forma metálica al sustrato (*s3*).

Nos parece de interés, poder determinar, cuál de las cuatro configuraciones resulta ser la más estable. En la tabla 3.5 presentamos los valores obtenidos para la energía de adsorción, E_{ad},por átomo de MT, para las diferentes configuraciones. Definimos E_{ad} como $E_{ad} = (E_{sustrato}+4*E_{MT}-E_{sistema})/4$, donde $E_{sustrato}$ es la energía total del sustrato $Cu_2N/Cu(001)$, $E_{sistema}$ es la energía total del sustrato con las cadenas adsorbidas en ambos lados del slab y E_{MT} es la energía del estado fundamental del átomo aislado de MT. Los valores de energía están definidos de manera que, una energía de enlace E_{ad} positiva indica que la adsorción es exotérmica , y un alto valor de E_{ad} indica una estructura más estable.

De la tabla 3.5 se observa que el sistema *s3*, tiene la menor energía de adsorción, siendo de esta manera, la configuración con mayor grado de metalicidad, como era

$E_{ad}(eV/at)$	Cr	Mn	Fe	Co
s1	3.7	3.5	4.4	4.7
s2	3.6	3.1	3.7	3.7
s3	1.9	1.9	2.6	2.6
s4	2.6	2.4	2.9	3.0

Cuadro 3.5: Energía de adsorción de las cadenas en las diferentes configuraciones estudiadas. Los valores de de energía están dados en eV/átomo.

de esperar. Esto se condice con el hecho de que los enlaces metálicos requieren una energía de adsorción menor que en el caso de las uniones covalentes. La configuración *s1*, resulta la más estable, para todos los llenados de la banda $3d$ de los átomos de las cadenas. Esto coincide con lo reportado por C. Hirjibehedin et.al.[5], donde los autores sólo analizan las configuraciones *s1* y *s4*, resultando de sus cálculos *s1* la de menor energía. El resto de los sistemas también son estables, esto nos dice que, en principio son experimentalmente realizables, lo que hace de este análisis, un potencial referente para nuevos estudios teóricos y experimentales relacionados con este tópico.

3.3.1. Estructura magnética

El orden magnético en los sólidos emerge de las interacciones entre el conjunto de partículas que lo forman, así como la respuesta magnética está asociada al hecho de que el sistema trata de minimizar su energía total, y los electrones reducen su energía desarrollando un momento magnético local, en presencia de un campo magnético externo. Es la combinación entre las propiedades electrónicas que aparentemente no están relacionadas con el magnetismo, el principio de Pauli en combinación con la repulsión de Coulomb (intercambio de Coulomb), así como el salto de los electrones (intercambio cinético) el que lleva al acoplamiento efectivo entre los momentos magnéticos en un sólido.

Hemos mostrado que el mecanismo de unión de las cadenas con el sustrato depende de cada configuración. En esta nueva sección nos abocamos a estudiar la interacción magnética entre los átomos de las cadenas para los distintos casos presentados. Queremos encontrar una relación, entre el sitio de adsorción de las cadenas y el estado de mínima energía. Este estado de mínima energía es originado por las interacciones magnéticas producidas por el acoplamiento de los espines de los electrones de los distintos átomos que conforman los diferentes sistemas. Para ello, estudiamos la evolución del estado fundamental magnético en función del llenado de la banda d y del sitio de adsorción de las cadenas. Entre las soluciones magnéticas posibles, consideramos nuevamente, los estados colineales de orden ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM) y para determinar cuál es la estructura magnética mas estable a T=0 ° K, calculamos la diferencia de energía $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$, si la diferencia es negativa el estado fundamental magnético es AFM, si no, es FM. En Fig. 3.18 (a) mostramos los resultados obtenidos para ΔE en las geometrías *s1*, *s2*, *s3* y *s4* para todos los llenados de la banda d considerados.

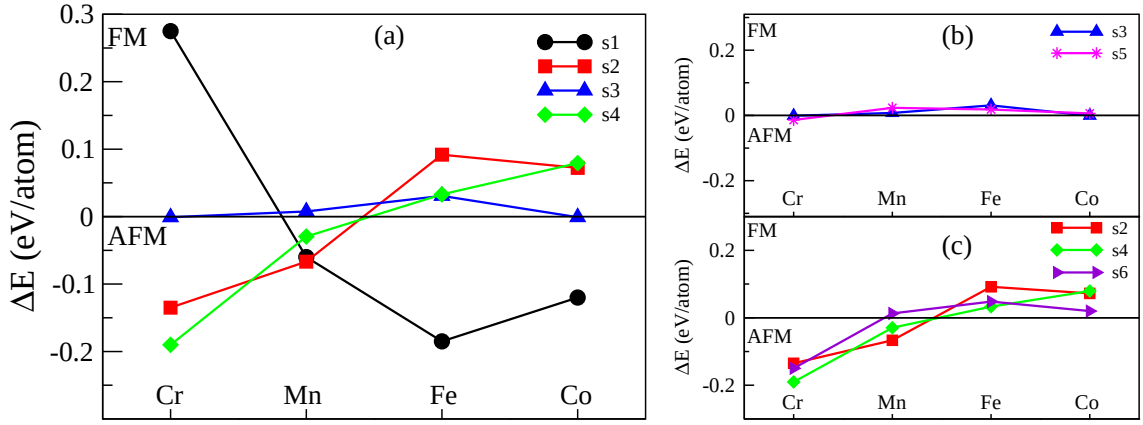


Figura 3.18: Diferencia de energía total entre las configuraciones AFM y FM, ΔE, en función del llenado de la banda d para (a) cadenas depositadas sobre CuN/Cu(001) en las cuatro configuraciones consideradas, (b) *s3* y *s5* (cadenas depositadas directamente sobre Cu(001)) y, (c) comparamos *s2* y *s4* con los resultados obtenidos para las cadenas aisladas (*s6*).

En términos generales, se observa que la configuración *s1* presenta un comportamiento magnético diferente al de los otros tres sistemas. La interacción magnética pasa de ser FM a ser AFM a medida que se llena la banda d. En *s2* y *s4* la tendencia se invierte, a

medida que aumenta el llenado de la banda d el estado fundamental de la interacción magnética pasa de ser AFM a ser FM. Ambos sistemas, presentan la misma tendencia general.

Como vimos previamente, la característica principal del ordenamiento *s1* es que luego de la relajación los átomos de N se desplazan significativamente alejándose del sustrato y formando cadenas diatómicas con los átomos de las cadenas depositadas. Estos átomos de N median la interacción, a través de un acoplamiento magnético del tipo de superintercambio entre los átomos 3d de las cadenas. Esta geometría de adsorción ha sido extensamente estudiada para el caso de cadenas de Mn y diferentes dímeros de MT [111, 112, 113] .

En *s2* y *s4* los átomos de MT de las cadenas están covalentemente unidos al sustrato a través de los átomos de nitrógeno vecinos, y en ambos casos el estado fundamental pasa de ser AFM a ser FM en función del llenado de los orbitales d de los átomos de las cadenas. En estos sistemas existe una interacción de intercambio directa a lo largo de la cadena y otra indirecta a través del sustrato. Para saber cuál de las dos es la dominante, comparamos con los resultados obtenidos para las cadenas aisladas a la misma distancia interatómica 3.61 Å (sistema *s6*) Fig 3.18 (c). Vemos que los tres sistemas presentan un comportamiento similar. No solo en el signo sino también en el orden de magnitud para la diferencia de energía (ΔE) entre los estados magnéticos AFM y FM. Este resultado nos indica que en las tres configuraciones, la interacción que determina el estado fundamental magnético, es la interacción directa. Esto también puede verse, si comparamos la densidad de carga Fig 3.13 (a) y Fig 3.17 (a), con la correspondiente a la cadena aislada Fig. 2.12 . Vemos que la densidad de carga electrónica entre los átomos 3d es comparable. Sin embargo, la interacción indirecta, juega un rol importante y ciertamente afecta el valor de la diferencia de energía. En el caso de cadenas de átomos de Mn, donde la interacción directa es débil comparada con el resto de los MT ($\Delta E_{Mn} = 13meV$, tabla 2.1), la interacción indirecta causa una conmutación del orden magnético. El estado fundamental pasa de ser FM a AFM, pero sin cambiar la tendencia general. En el caso de

las cadenas de átomos de Co, a pesar de que la interacción directa también es débil, la interacción a través del sustrato (indirecta) no cambia el orden del estado fundamental magnético.

Finalmente, el comportamiento de la interacción magnética en *s3* en función del llenado de la banda d, es diferente si comparamos con las otras configuraciones de adsorción. Los resultados obtenidos indican la presencia de otro tipo de mediación magnética en este sistema. Como vimos en la distribución de carga el entorno local en *s3* resulta similar al de la configuración *s5*. En la Fig 3.18 (b) presentamos la diferencia de energía por átomo de MT entre el estado AFM y FM para ambas configuraciones en función del llenado. Se puede ver que tanto el signo como el orden de magnitud en el valor de la energía, son similares. En este caso, uno puede pensar que la interacción entre los átomos 3d de la cadena está mediada por un gas de electrones, siendo la naturaleza de la interacción del tipo RKKY. Recientemente Wiesendanger *et. al.* [114] construyeron mediante microscopía de efecto túnel (STM), en diversos modos de espectroscopía de modulación (STS), incluyendo espectroscopía túnel de electrones inelásticos (IETS) y microscopía túnel resuelta en espín (SP-STS), un dispositivo lógico con cadenas de átomos de Fe sobre una superficie de Cu. La interacción que prevalece cuando átomos de Fe son depositados directamente sobre una superficie de cobre, es del tipo RKKY. Los autores utilizaron esta interacción con el fin de transmitir y procesar información.

Debido a la distintas interacciones y mecanismos que dan origen a la configuración magnética del estado fundamental en cada una de las geometrías, nos parece interesante, comparar los momentos magnéticos de los átomos de MT, asi como de los átomos de N, que se magnetizan como consecuencia del reordenamiento de cargas al depositar las cadenas sobre el sustrato. Los momentos magnéticos totales en el estado FM que obtuvimos para las cadenas aisladas en el capítulo 2, son 5.52 μ_B, 5.00 μ_B, 3.78 μ_B y 2.49 μ_B para átomos de Cr, Mn, Fe y Co respectivamente. En la tabla 3.6 presentamos los momentos magnéticos de espín para los MT en cada una de las configuraciones. Incluimos el momento magnético dentro de la esfera de *muffin tin* para el estado FM y AFM, así

Cuadro 3.6: Valores del momento magnético de espín correspondientes a cada MT las distintas configuraciones. Presentamos los valores del μ_s, total y dentro de las esferas de *muffin tin* para el estado FM y AFM. Mostramos además, los valores del momento magnético de espín en el intersticio y del átomo de N en la configuración FM. Todos los momentos están dados en μ_B por átomo de MT.

$\mu_s Cr$	*s1*	*s2*	*s3*	*s4*
$\mu_(total)$	2.89	2.28	3.94	4.30
$\mu_(FM)$	2.34	1.98	3.50	3.08
$\mu_(AFM)$	2.10	2.14	3.48	3.12
$\mu_(inters.)$	0.63	0.30	0.44	1.27
$N(FM)$	-0.21	-0.10	-0.09	-0.08

$\mu_s Mn$	*s1*	*s2*	*s3*	*s4*
$\mu_(total)$	3.81	3.67	4.73	4.81
$\mu_(FM)$	3.10	3.04	4.13	3.73
$\mu_(AFM)$	3.08	3.06	4.12	3.76
$\mu_(inters.)$	0.60	0.63	0.60	0.96
$N(FM)$	-0.12	-0.05	0.02	-0.02

$\mu_s Fe$	*s1*	*s2*	*s3*	*s4*
$\mu_(total)$	3.00	3.19	3.83	3.48
$\mu_(FM)$	2.50	2.66	3.22	2.76
$\mu_(AFM)$	2.44	2.59	3.21	2.74
$\mu_(inters.)$	0.38	0.53	0.61	0.52
$N(FM)$	-0.01	0.04	0.11	0.03

$\mu_s Co$	*s1*	*s2*	*s3*	*s4*
$\mu_(total)$	1.69	2.34	2.52	2.23
$\mu_(FM)$	1.03	1.74	2.04	1.78
$\mu_(AFM)$	1.34	1.66	2.01	1.73
$\mu_(inters.)$	0.66	0.61	0.48	0.45
$N(FM)$	0.12	0.11	0.12	0.08

como también, el momento magnético del intersticio y del átomo de N más cercano al MT en el estado FM.

Al comparar los momentos magnéticos del MT de los sistemas que presentan uniones covalentes, *s1*, *s2* y *s4* vemos que para todos los MT el momento magnético es mayor en *s4* y cercano al valor que toman los MT en las cadenas aisladas, resultando menor en el caso de *s1*.

Dentro de la geometría *s3*, vemos que existe un comportamiento en ”bloque” , por un lado el Cr y Mn, presentan la misma tendencia al compararlos con el de las cadenas libres. La diferencia entre los momentos magnéticos dentro de los radios de *muffin tin* en los estados FM y AFM, es de aproximadamente 0.8 μ_B. Por otro lado el Fe y Co, en esta geometría, presentan un momento magnético mayor que cuando forman cadenas aisladas y prácticamente la diferencia entre los momentos magnéticos dentro de los radios

de *muffin tin* entre el estado FM y AM, es cero.

Los átomos de N, por el contrario, presentan la misma tendencia general para todas las configuraciones en función del llenado de la banda $3d$. A medida que me muevo a lo largo de la banda d el momento magnético pasa de ser negativo a ser positivo de manera creciente. Resultando siempre para los sistemas formados por átomos de Cr negativo y positivo para los formados por átomos de Co.

Con respecto al intersticio, la magnetización sólo presenta un comportamiento diferente en la configuración *s4* para el Cr y Mn, presentando un momento magnético de 1.27 y 0.96 μ_B, respectivamente.

Encontramos, entonces, que el estado de mínima energía para un mismo MT puede tener orden AFM o FM dependiendo de donde se depositen las cadenas. En el caso de cadenas de átomos de Cr ésto es determinante; cadenas depositadas según la geometría *s1* tiene un estado fundamental FM mientras que si depositamos las cadenas según la configuración *s4*, el orden magnético del estado fundamental es AFM. En cambio, las cadenas de átomos de Mn, no sufren modificaciones relevantes en el acoplamiento magnético ni en el orden de magnitud de la energía del estado fundamental. Creemos que este comportamiento, está ligado a que los átomos de Mn, tienen la banda *up* totalmente ocupada, originando mayor localización de los electrones, lo que implica una menor hibridización con el entorno.

Asimismo, analizamos los diferentes mecanismos que originan el acoplamiento magnético en nuestros sistemas. Obtuvimos que diferentes mecanismos son responsables del orden magnético de largo alcance dependiendo del sitio de depósito de las cadenas. En la configuración *s1* predomina la interacción del tipo superintercambio, en *s2* y *s4* la interacción directa entre los átomos de MT de las cadenas, mientras que en la geometría *s3* la interacción de tipo RKKY es quién determina el acoplamiento magnético dentro de las cadenas [115, 116].

3.4. Cadenas de metales de transición 3d depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$: efecto de la correlación

Teniendo en cuenta que los átomos magnéticos no forman parte de un metal itinerante, decidimos contemplar efectos de correlación fuerte. Con este fin, realizamos nuevamente los cálculos usando $GGA + U^{SIC}$ en las configuraciones *s1*, *s2*, y *s4* que son las que presentan carácter iónico-covalente en sus enlaces . En la literatura se encuentra una gran discrepancia en torno a qué valores usar para el parámetro U del modelo de Hubbard.

Nuevamente utilizamos los valores de 5 eV para Mn y Cr, y 2 eV en los casos del Fe y Co [24]. De forma análoga a la subsec. 3.3.1, estudiamos la evolución del estado fundamental magnético en función del llenado de la banda d. Calculamos la diferencia de energía, ΔE, entre las configuraciones antiferromagnética y ferromagnética. Los resultados obtenidos para las distintas geometrías se muestran en la Fig. 3.19.

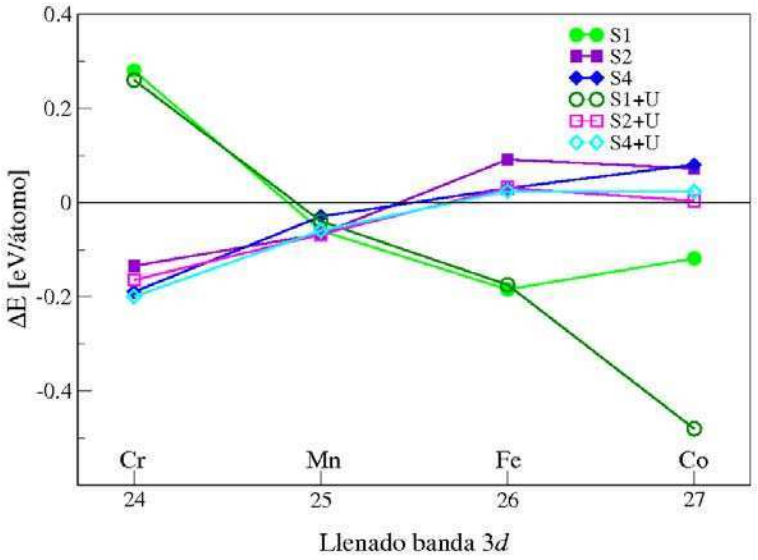


Figura 3.19: Diferencia de energía total entre las configuraciones AFM y FM, ΔE, en función del llenado de la banda d para las cadenas depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$ en las configuraciones *s1*, *s2* y *s4*, para los cálculos GGA y GGA+U.

Observamos que la introducción del mismo no modifica el estado fundamental mag-

Cuadro 3.7: Valores del momento magnético total de espín, μ_s, correspondientes a cada MT en cada una de las configuraciones, para los cáculos realizados con GGA y GGA+U. Todos los momentos están dados en μ_B por átomo de MT.

sistemas	$\mu_s Cr$	$\mu_s Mn$	$\mu_s Fe$	$\mu_s Co$
s1	2.89	3.81	3.00	1.69
s2	2.28	3.67	3.19	2.34
s4	4.30	4.81	3.48	2.23
s1+U	3.12	4.30	3.14	–
s2+U	3.41	4.45	3.69	2.70
s4+U	4.41	4.99	3.72	2.34

nético ni el orden de magnitud del acoplamiento de intercambio en nuestros sistemas, en concordancia con resultados previamente reportados [63, 117]

En la tabla 3.7 presentamos los momentos magnéticos de espín totales en el estado FM para cada átomo de MT en las configuraciones *s1*, *s2* y *s4*. Comparamos los resultados con los obtenidos en los cálculos con GGA. Concluimos, que la inclusión del término de Hubbard en nuestros sistemas, con los valores de U considerados, no modifica el estado fundamental magnético en ninguno de los sistemas. Asimismo, la comparación de las densidades de estado con y sin U, Fig.3.20, de los distintos sistemas, muestra que la introducción de dicho parámetro ocasiona localizaciones de los diferentes orbitales $3d$ pero que no generan cambios relevantes en la DOS. En todos los casos, se observa un leve aumento del momento magnético de espín producto de la localización de los orbitales $3d$.

3.5. Conclusiones

Resumiendo, el sustrato iónico covalente del Cu_2N permite controlar la interacción magnética entre átomos de cadenas de MT $3d$, a través de diferentes mecanismos de interacción, dependiendo de la geometría de absorción de las nanoestructuras. Ésto lo

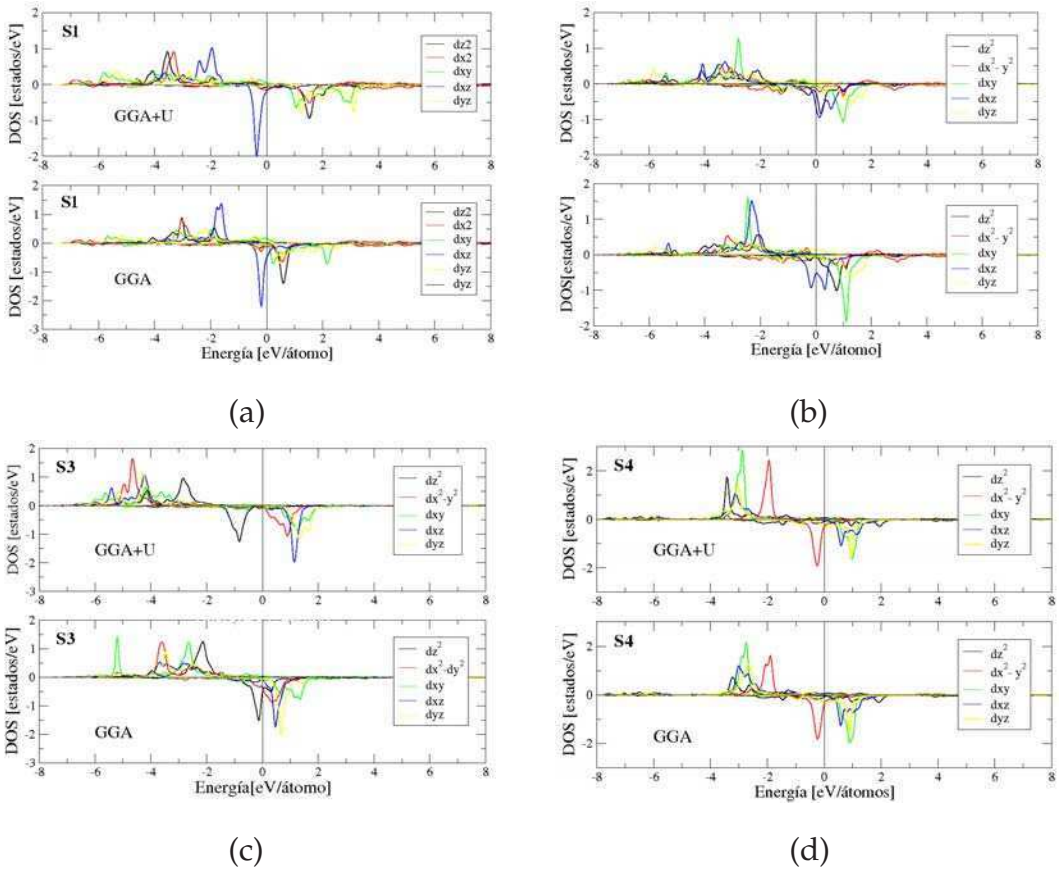


Figura 3.20: Densidad de estados parciales (up y dn), en la celda unidad, correspondientes a la configuración *s1* (a), *s2* (b) *s3* (c) y *s4* (d) de cadenas de átomos de Fe. Las mismas corresponden al estado FM. Se muestran los resultados obtenidos usando GGA y GGA+U. La energía de referencia es la energía de Fermi.

demostramos para las diferentes configuraciones presentadas, en todas las cuales, la distancia interatómica intracadena es la misma, y para diferentes llenados de la banda 3*d*. Como vimos, una misma cadena de átomos de metal de transición presenta una fuerte interacción AFM o FM, dependiendo del sitio donde se deposite. Esta versatibilidad, hace a estos sistemas excelentes candidatos a ser utilizados para hacer ingeniería de espín, a escala nanométrica.

Vimos además, que la inclusión del término de Hubbard no introduce cambios de relevancia en el orden magnético del estado fundamental. Así como tampoco en los momentos magnéticos de los átomos de las cadenas que conforman las diferentes configuraciones.

Capítulo 4

Cadenas diatómicas y superintercambio

4.1. Introducción

En el capítulo anterior hablamos sobre los distintos tipos de interacción magnética en cadenas de átomos de MT depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$, y de como la presencia de uno u otro mecanismo de interacción depende del sitio de adsorción de las cadenas. Focalizamos ahora nuestra atención sobre una de las geometrías de adsorción, aquella que resulta más favorable energéticamente y que se construyó experimentalmente en el caso de cadenas de átomos de Mn, la configuración que llamamos *s1*. Para esta geometría, nos encontramos con que el estado fundamental magnético en función del llenado de la banda d, pasa de ser ferromagnético a comienzos de la serie, a ser antiferromagnético desde la mitad de la serie hasta el final [115]. En estos sistemas la interacción magnética entre átomos MT de las cadenas parece tener su origen, principalmente, en un mecanismo de tipo superintercambio (SE, *SuperExchange*), generado a partir de la hibridización de los orbitales 3 d de los átomos de MT con los orbitales "puente" de tipo sp de los nitrógenos adyacentes a cada átomo de la cadena 3.3.1

En la literatura se denota con "Interacción de Superintercambio" al acoplamiento magnético que ocurre entre dos átomos cuyos orbitales magnéticos no se solapan direc-

tamente, sino a través de un átomo que actúa como puente. En la Fig. 4.1 se esquematiza procesos que contribuyen a este tipo de interacción.

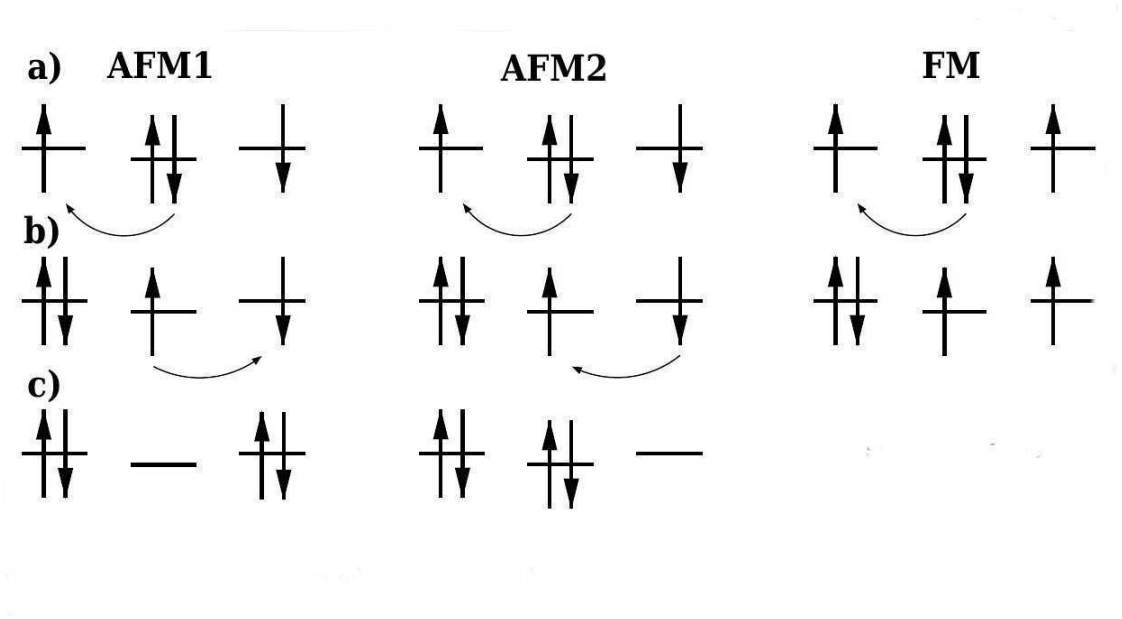


Figura 4.1: Esquema simple de la interacción de superintercambio. Aquí el orbital en el centro es diferente de los orbitales en los laterales. Típicamente el orbital central es de tipo p, mientras que lo laterales son de tipo d. Se ilustran tres situaciones diferentes, dos para espines antiparalelos entre orbitales d, AFM1 y AFM2, de manera que se generan dos procesos de saltos consecutivos diferentes y la restante para espines paralelos (FM), donde uno de los saltos queda prohibido por el principio de Pauli.

En este capítulo nuestro objetivo es hacer plausible la primacía de este tipo de interacción en la determinación del estado fundamental magnético en la geometría *s1*, por sobre otros tipos de mecanismos de interacción magnética presentes .

Para determinar cuáles son los orbitales que participan de la interacción analizamos las bandas paramagnéticas que se obtienen de cálculos *ab initio*. También usamos estas bandas para hallar valores razonables de los parámetros que entran en un Hamiltoniano modelo que planteamos para dar cuenta de la fenomenología que queremos interpretar. Para evaluar la energía de intercambio hacemos un desarrollo perturbativo a cuarto orden en teoría de perturbaciones del Hamiltoniano modelo para el SE. Terminamos mostrando que con la elección adecuada de unos pocos parámetros y realizando suposiciones físicas razonables podemos dar cuenta de la tendencia general observada en los

resultados de lo cálculos de primeros principios espín polarizados para las cadenas de MT en la configuración *s1*. Por otro lado, dado que las cadenas diatómicas que surgen de depositar las cadenas de MT sobre Cu_2N/Cu(001) no están aisladas, sino que existen sobre un sustrato, abordamos también el análisis del rol de este último. Para tal fin reemplazamos la capa de Cu_2N por una de Cu_2O, cuya característica sustancial es la diferencia entre las valencias del N y del O. Comenzamos este capítulo analizando las diferencias entre ambos sustratos.

4.2. Cu_2O versus Cu_2N: influencia del sustrato

La elección de Cu_2O para comparar con Cu_2N como sustrato, se debe a que notamos que cadenas diatómicas aisladas MT-O, a la misma distancia interatómica que en el sistema en estudio, presentan el mismo comportamiento magnético que el sistema original. De esta manera surge, como creemos, que cadenas aisladas de MT-O contienen la información esencial de la interacción magnética que queremos describir.

En realidad la adsorción de oxígeno sobre Cu(001) ha sido objeto de numerosos estudios y se sabe que presenta diferentes reconstrucciones superficiales [12-36]. Recientemente se encontró, a partir de cálculos de DFT, que el sistema Cu_2O/Cu(001) es estable [118].

Para los cálculos de la superficie Cu_2O/Cu(001) procedimos de la misma forma que para el Cu_2N/Cu(001), usando una supercelda formada por cinco monocapas de Cu(001) separadas por una región de vacío de 13,8 Å. Al igual que los N, los átomos de O son depositados en la superficie Cu(001) ocupando agujeros de coordinación cuatro sobre las dos capas más externas del cobre, formando una estructura local c(2x2), Cu_2O. El parámetro R_{MT} K_{max} y el número de puntos **k** seleccionados coinciden con los utilizados para los cálculos de Cu_2N/Cu(001) (sección 3.1).

Nuevamente relajamos la posición de todos los átomos del sistema hasta que las fuerzas sobre cada átomo fueron menores a 0.05 eV/ Å. Obtuvimos que los átomos de O

están a 0.73 Å por sobre la superficie. La distancia entre el átomo Cu de la monocapa y el átomo de O resulta de aproximadamente 1.95 Å en concordancia con lo publicado por Stamf *et. al.* [118]. El espaciado en la dirección $\hat{z}$ entre la primera y la segunda capa de cobre es de 1.90 Å, y la amplitud de la rugosidad en la primera y segunda capa de cobre es menor a 0.04Å. La distancia de los O con respecto de la segunda capa de cobre es 2.66Å en la dirección $\hat{z}$, mientras que en el caso de Cu_2N los N se encuentran a 2.19 Å . En la Fig. 4.2 mostramos un esquema del sustrato relajado, para dos direcciones diferentes: (a) plano sobre la superficie y (b) plano lateral yz . Se diferencian los Cu de la superficie (naranja) (Cu1) y (Cu2) respecto a los que corresponden a la segunda capa del sustrato (violeta).

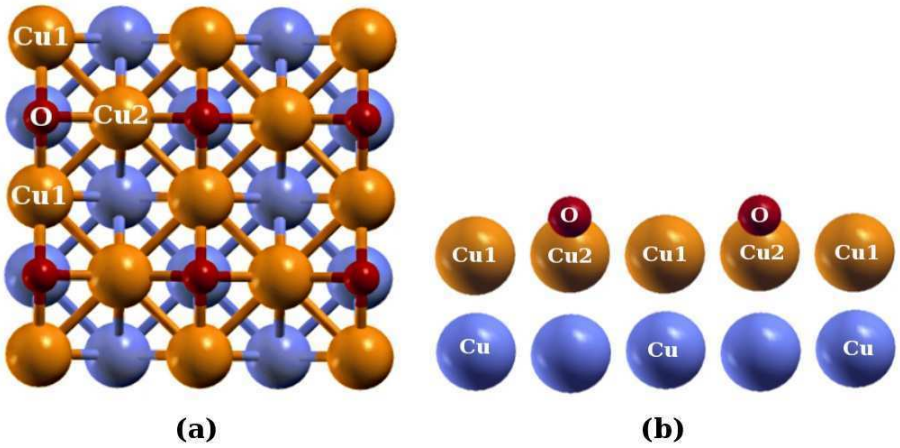


Figura 4.2: Estructura relajada de $Cu_2O/Cu(001)$.(a) Corresponde al plano sobre la superficie y (b) plano yz del slab. Los átomos de Cu de la superficie, de Cu pertenecientes a la segunda capas y los átomos de O están representados en naranja, violeta y rojo, respectivamente.

En la Fig. 4.3 presentamos en (a) la DOS total del film $Cu_2O/Cu(001)$, en (b) se muestra la densidad parcial $2p$ de la capa de O, en (c) la densidad parcial $3d$ de la capa superior de Cu y en (d) la densidad parcial $3d$ de la capa central del Cu.

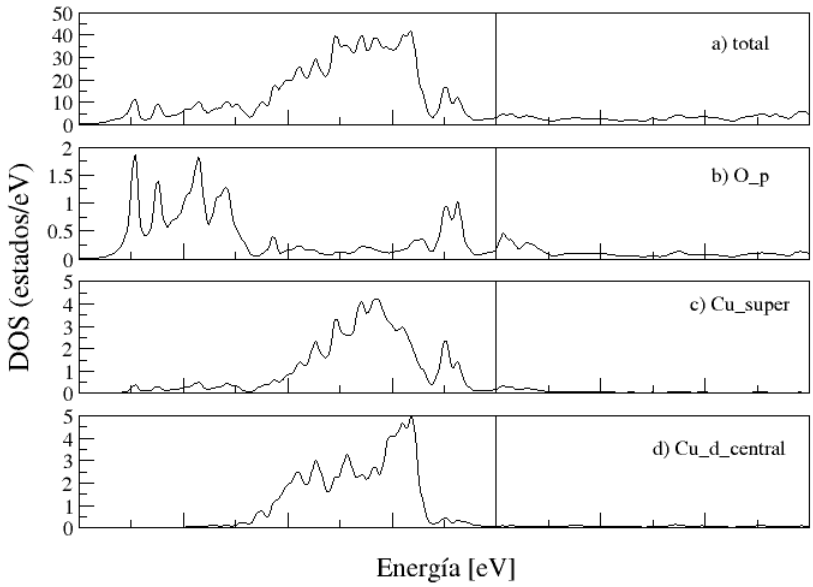


Figura 4.3: (a) Densidad de estados total para el Cu_2O/Cu(001) film y densidad de estado parcial para (b) $2p$ N, (c) $3d$ superficie Cu y $3d$ de la capa central de Cu. La energía de refencia es la energía de Fermi. Densidades dadas por celda unidad.

Al igual que en el caso del sustrato Cu_2N/Cu(001) (Fig.2.8) se observan en las Fig.4.3 (b) y (c) picos cercanos a los -1.0 eV y entre -8 y -5 eV por debajo de la energía de Fermi producto de la hibridización del orbital $2p$ del O con los orbitales d de los Cu de la superficie y no así en la DOS parcial de la capa central de Cu del film (ver Fig.4.3(d)).

En la Fig. 4.4 mostramos la estructura de bandas en (a) para la monocapa aislada de Cu_2O, y en (b) la estructura de bandas para Cu_2O/Cu(001). La constante de red superficial usada en estos cálculos es la correspondiente al Cu volumen (3.61Å).

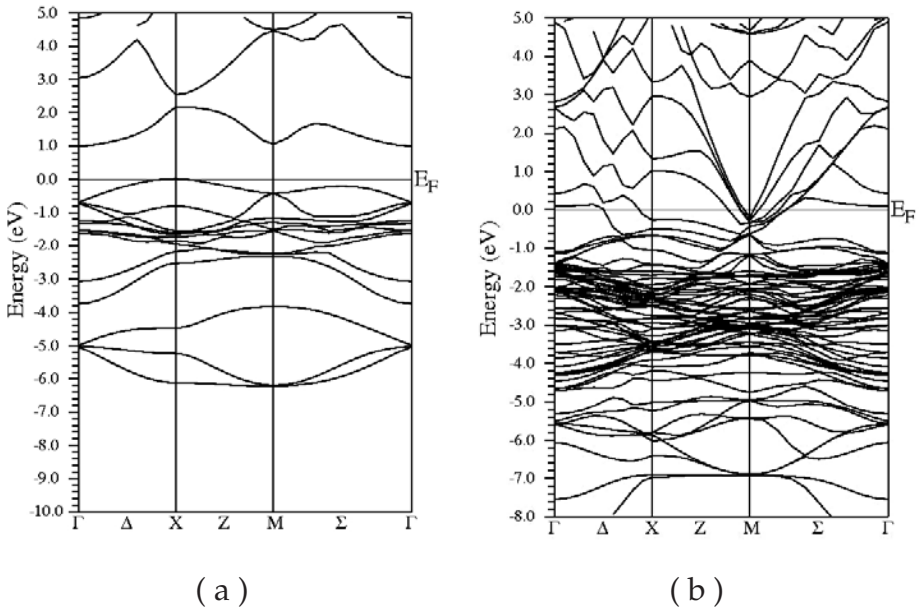
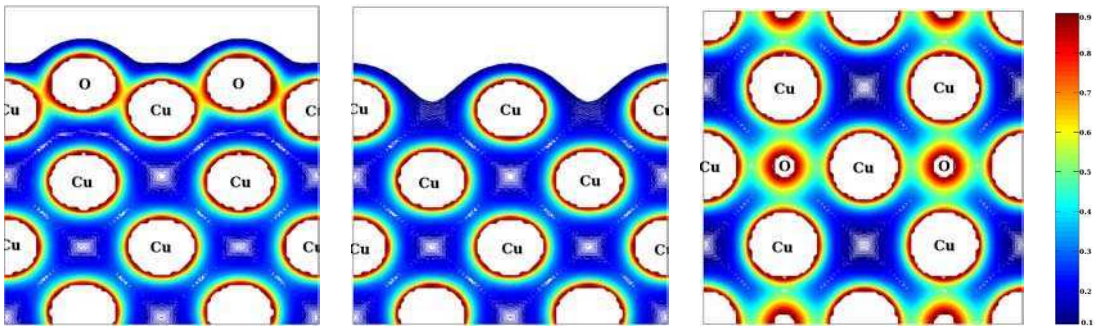


Figura 4.4: Estructura de bandas para la superficie de Cu_2O aislada y depositada sobre Cu(001) respectivamente.

Se desprende de la Fig. 4.4 que la monocapa de Cu_2O es aislante, en contraposición a lo obtenido para la monocapa Cu_2N (Fig.2.6). El sistema como un todo resulta metálico (Fig.4.4 (b)) de forma similar a lo hallado para el sustratro Cu_2N/Cu(001).

La transferencia de carga de los átomos de Cu de la monocapa superficial a cada átomo de O es de 0.97 e^-. De los cuales, 0.48 e^- son cedidos por los átomos de Cu adyacentes a los oxígenos de la superficie (Cu1) y $0{,}47$ por el Cu del medio de la superficie (Cu2), los diferentes átomos se indican en la Fig.4.2.

De la misma manera que lo hicimos para la monocapa de Cu_2N (Fig. 2.9), presentamos en la Fig. 4.5 la densidad de carga obtenida para una monocapa de Cu_2O sobre Cu(001) según tres planos: (a) transversal a la superficie y que incluye la dirección definida por el eje que pasa por dos oxígenos primeros vecinos a un Cu, (b) transversal a la superficie, y perpendicular a (a) y (c) sobre el plano de la superficie.



(a) (b) (c)

Figura 4.5: Densidad de carga de la superficie de Cu_2O sobre Cu(001) representada en tres direcciones diferentes. (a) plano transversal a la superficie que incluye al eje que pasa por los dos átomos de N primeros vecinos de un Cu, (b) transversal a la superficie y perpendicular a (a) y (c) plano de la superficie.

Manteniendo los mismos criterios que utilizamos para el análisis de la densidad electrónica en los capítulos anteriores, puede verse que sobre la monocapa de Cu_2O se ha formado una red de uniones covalentes a lo largo de los O, no así entre los átomos de oxígeno de la monocapa y el Cu(001) subyacente. Este resultado cobra importancia si lo comparamos con lo obtenido para el Cu_2N/Cu(001) ya que nos indica que no hay transferencia de carga del sustrato de cobre al O y sí la hay para los N. Esto lo atribuímos a la diferencia de $1e^-$ en el llenado del orbital $2p$ entre el O y el N. Los átomos de N tienen una configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ mientras que la de los oxígenos es $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$.

En forma similar que para el sustrato de Cu_2N/Cu(001) cuando las cadenas de átomos de MT son depositadas sobre Cu_2O, según la geometría *s1* se forman cadenas diatómicas MT-O. Sin embargo, las monocapas Cu_2N y Cu_2O relajan en forma ligeramente diferente ante la presencia de las cadenas de TM como se puede ver en la Fig. 4.6 y en la tabla 4.1

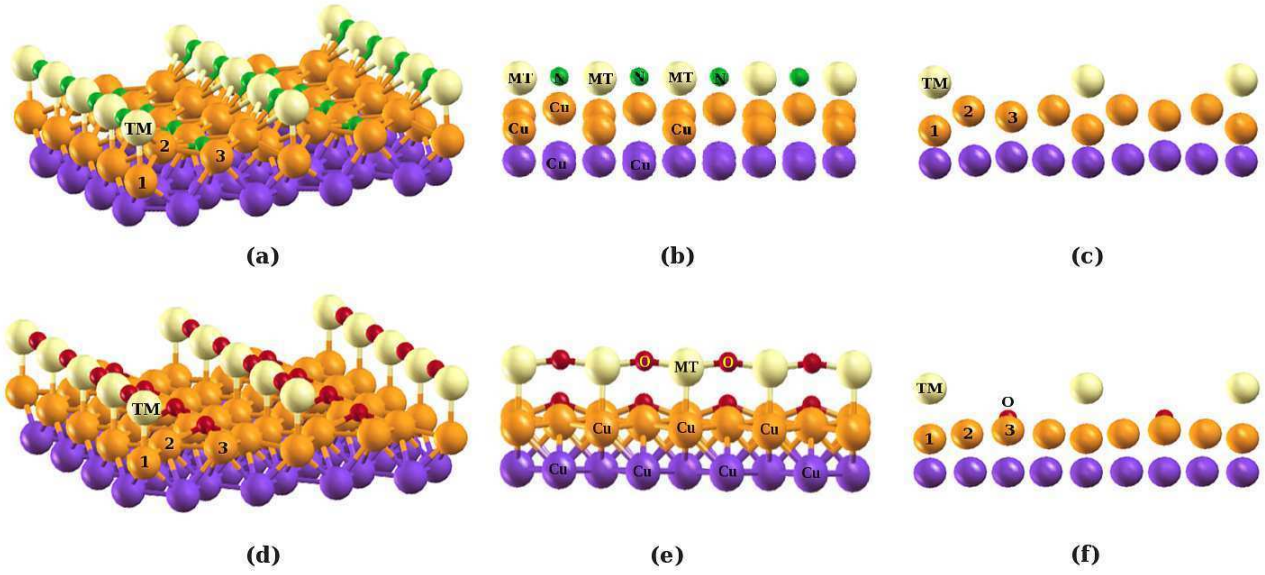


Figura 4.6: (a) y (d) Vista superior de cadenas de átomos de MT depositados sobre Cu. (b) y (e) Corte paralelo a las cadenas de MT. Los átomos de N u O del sustrato, se encuentran entre dos átomos sucesivos de la cadena. (c) y (f) corte perpendicular a las cadenas de MT. Los átomos de MT se muestran en amarillo, los átomos de N y O en verde y rojo respectivamente. Los átomos de Cu son naranjas y violetas dependiendo si pertenecen a la monocapa de Cu_2N / Cu_2O, o a la primer capa de Cu.

La principal diferencia es que la distancia entre el átomo de N u O, (en adelante átomo sp), que forma las cadenas diatómicas, y el átomo de Cu vecino, indexado como Cu2, es mayor para la monocapa Cu_2O que en la monocapa de Cu_2N. Esta diferencia es de aproximadamente $\delta_{d_{O-Cu_2}-d_{N-Cu_2}} = 0.12$ Å . Esto resulta compatible nuevamente, con el hecho de que el N tiene un e^- menos en la capa de valencia que el átomo de O, y ésto da lugar, por lo tanto a una mayor transferencia de carga desde el sustrato hacia los nitrógenos de las cadenas diatómicas.

Cuadro 4.1: Propiedades estructurales de los dos sustratos. d_{sp-MT} denota la distancia entre átomos sp y átomos de MT que forman las cadenas diatómicas, d_{MT-Cu_1} es la distancia entre el MT y el átomo de Cu subyacente, y d_{MT-Cu_3} corresponde a la distancia entre el MT y el átomo Cu_3. d_{sp-Cu_2} es definida como la distancia entre el átomo sp y el átomo Cu_2 . Todos los valores están dados en Å.

$sp = N$	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu_2N
d_{N-MT}	1.90	1.86	1.81	1.81	1.81	1.81	
d_{MT-Cu_1}	2.41	2.35	2.35	2.38	2.33	2.28	
d_{MT-Cu_3}	4.01	3.98	3.99	4.02	4.03	4.00	
d_{N-Cu_2}	2.91	2.55	2.18	2.10	2.01	2.04	1.82

$sp = O$	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu_2O
d_{O-MT}	1.90	1.87	1.82	1.84	1.83	1.81	
d_{MT-Cu_1}	2.41	2.44	2.48	2.43	2.37	2.33	
d_{MT-Cu_3}	4.12	4.15	4.16	4.14	4.11	4.06	
d_{O-Cu_2}	3.15	3.13	3.01	3.04	2.91	2.66	1.95

Del análisis de la tabla 4.1 se observa que a medida que se llena la banda $3d$ la distancia entre el Cu2 y los átomos de N u O disminuye, dando cuenta de que la intensidad de la unión covalente entre ambos crece a medida que avanzamos en la serie $3d$. Podemos preguntarnos entonces, cómo se relaciona este resultado con la unión entre el MT y los átomos sp de las cadenas. Los enlaces covalentes están íntimamente ligados a la electronegatividad de los átomos (VBT, *valence bond theory*). Una primera aproximación para saber cuán fuerte es el enlace covalente entre dos átomos, es estudiar la diferencia entre sus electronegatividades. Cuanto mayor es esta diferencia, mas fuerte es el enlace. Los átomos de N y O tiene una electronegatividad de 3.0 y 3.5 (en la escala de Pauling) respectivamente. Para los MT de nuestros sistemas el valor de electronegatividad aumenta del Ti al Co de 1.54 a 1.88 [34]. Esto nos indica que la intensidad de la unión covalente entre los átomos de MT y el átomo sp disminuye a medida que aumenta el llenado de

la banda $3d$. Es decir, la ligadura entre MT y el N u O disminuye al mismo tiempo que dismimuye la distancia entre el Cu2 y el átomo sp.

De la comparación del resto de los parámetros estructurales, sólo el ángulo formado por N-MT-N ó O-MT-O, denotado por α_{N-MT} y α_{O-MT}, muestran diferencias significativas. Los átomos de nitrógeno forman con los átomos $3d$ de las cadenas un sistema diatómico lineal, el ángulo entre ellos es cercano a los 180°, salvo para las cadenas formadas por Ti y V. En cambio cuando las cadenas son depositadas sobre Cu_2O, los átomos de MT forman con los oxígenos cadenas del tipo "zig-zag" excepto para cadenas de átomos de Co. En la tabla 4.2 mostramos el ángulo que forman el MT con N y O para cadenas depositadas sobre Cu_2N y Cu_2O. El signo negativo de algunos de los ángulos, significa que en estos casos los átomos de MT se encuentran por arriba de los átomos de N u O, con respecto a la superficie.

Cuadro 4.2: Ángulo de super-intercambio MT-N(O)-MT para las cadenas depositadas sobre Cu_2N y Cu_2O.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
α_{N-MT}	144.4	152.0	175.4	-175.8	-171.4	177.4
α_{O-MT}	143.3	150.9	165.5	157.8	163.0	173.6

Los valores del resto de los párametros de la tabla 4.1 son similares para ambos sistemas.

4.3. Configuraciones magnéticas de las cadenas

Como hicimos para cadenas depositadas sobre Cu_2N/Cu(001), calculamos la diferencia de energía total, ΔE, entre las configuraciones AFM y FM para las cadenas depositadas sobre el sustrato Cu_2O/Cu(001). Los resultados obtenidos se muestran en la Fig.4.7 para los dos sustratos. Vemos que ambos dan lugar a la misma tendencia general en la evolución de la configuración magnética de más baja energía en función del llenado $3d$.

Para los dos sustratos las únicas cadenas diatómicas ferromagnéticas son las de átomos de Cr.

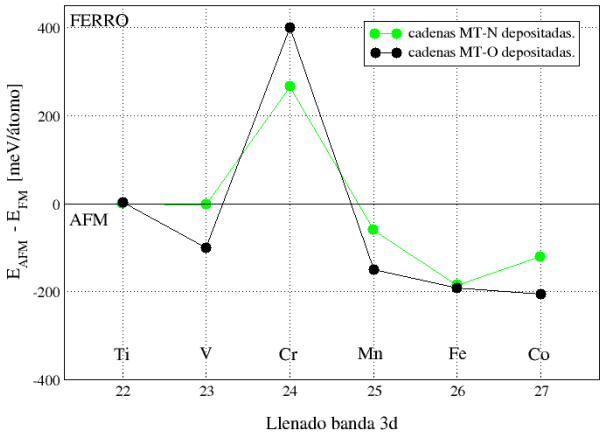


Figura 4.7: Diferencia de energía por átomo entre configuraciones ferromagnética y antiferromagnética en función del llenado de la banda d para cadenas de átomos de MT depositadas sobre Cu_2N/Cu(001) y Cu_2O/Cu(001). Curvas en verde y negro respectivamente. La diferencia de energía está dada en meV / átomo.

Cuando las cadenas se encuentran depositadas sobre el sustrato, en principio, compiten dos interacciones. La interacción de tipo superintercambio a través de los átomos "puente" sp y la interacción mediada a través del sustrato. Con el fin de entender cuál es el papel que desempeñan las monocapas de Cu_2N y Cu_2O y el llenado de los orbitales d calculamos y analizamos cadenas lineales aisladas de MT-N y MT-O (ver Fig.4.8). Debemos mencionar que para algunos MT las cadenas lineales son meras aproximaciones para la estructura diatómica tipo 'zig-zag' que se forman en el caso del O, como ya vimos en la tabla 4.2.

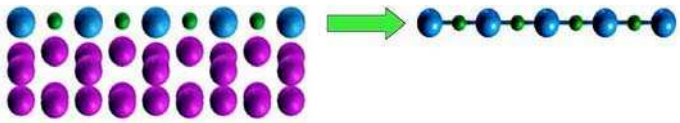


Figura 4.8: (a) Configuración *s1*, (b) esquema del sistema intermedio entre las cadenas libres y los sistemas *s1*. El metal de transición está representado en azul, mientras que los átomos de N en verde.

En la Fig. 4.9 mostramos la diferencia de energía entre las configuraciones AFM y FM ($\Delta E = AFM - FM$), en función del llenado de la banda $3d$ para los dos tipos de

cadenas lineales diatómicas aisladas.

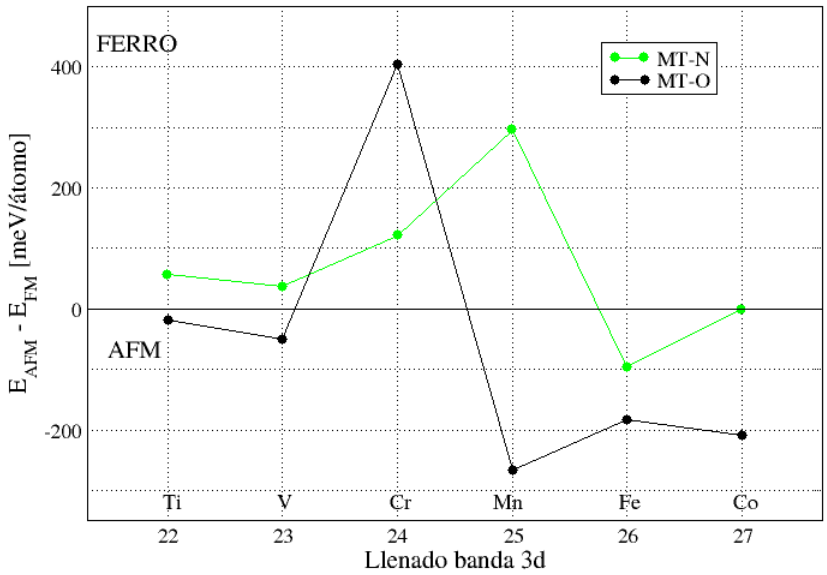


Figura 4.9: Diferencia de energía entre configuración FM y AFM ($\Delta E = AFM - FM$) para cadenas rectas de MT-N y MT-O aisladas, en función del llenado de la banda 3*d*. Los valores de energía están en meV/átomo

Lo primero que observamos y mostramos en la Fig. 4.9, es que la nanoestructura lineal diatómica aislada formada por MT-O presenta el mismo comportamiento que las cadenas cuando están depositadas tanto sobre el sustrato Cu_2O/Cu(001) como sobre Cu_2N/Cu(001) (ver Fig.4.7), siendo las cadenas aisladas Cr-O las únicas cuyo estado fundamental es FM. En cambio, cuando el átomo puente es N son las cadenas de átomos de Mn las que presentan el estado FM con mayor interacción de intercambio. En la tabla 4.3 damos los valores de la diferencia de energía ΔE entre la configuración AFM y FM para estas cadenas.

Cuadro 4.3: Diferencia de energía total entre las configuraciones AFM y FM, $\Delta E = AFM - FM$, para cadenas lineales diatómicas MT-N y MT-O. La diferencia de energía está dada en meV/ átomo.

$Sistemas$	ΔE_{Ti}	ΔE_{V}	ΔE_{Cr}	ΔE_{Mn}	ΔE_{Fe}	ΔE_{Co}
$MT-N$	57,3	36,75	121,11	295,89	$-96,14$	$-0,74$
$MT-O$	$-18,37$	$-50,93$	404,05	$-265,97$	$-183,81$	$-209,06$

De la comparación de las Fig. 4.7 y la Fig. 4.9 surge, como habíamos anticipado, que las cadenas aisladas del tipo MT-O presentan un comportamiento magnético muy similar al de las cadenas depositadas sobre los dos sustratos. Las cadenas rectas aisladas de MT-O contienen entonces, la información esencial sobre la interacción magnética que queremos describir.

En el estado FM el momento magnético de espín correspondiente al N u O dentro de la esfera de *muffin tin* se muestra en la tabla 4.4 para las cadenas diatómicas libres de Ti, V, Cr, Mn, Fe y Co respectivamente. Presentamos, además, momentos magnéticos totales en el estado FM, en el intersticio, y dentro de las esferas de *muffin tin* para ambas configuraciones FM y AFM.

Lo primero que observamos es un valor entero para el momento magnético total para todos los MT, en los dos tipos de sistemas. La diferencia entre los momentos magnéticos de espín dentro de las esferas de *muffin tin* para las configuraciones AFM y FM son apreciables, mostrando una deslocalización de los electrones, lo que confirma el tipo de unión covalente existente entre los átomos de las cadenas.

Los valores obtenidos para el momento magnético de espín total muestran que hay una diferencia en 1 μ_B, entre cadenas con N y cadenas O. Esto está relacionado con el electrón de más que tiene el oxígeno con respecto al nitrógeno. En ambos sistemas $\mu_s(total)$ aumenta hasta el Mn, y luego disminuye a medida que se avanza en la banda $3d$.

En el caso de las cadenas aisladas con N, el metal de transición cede un electrón más al átomo sp que en el caso de cadenas con O. Cuando se depositan sobre el sustrato, tanto para el Cu_2O como para el Cu_2N, los metales de transición de las cadenas transfieren lo mismo que en el caso de las cadenas MT-O aisladas. En el caso del sustrato $Cu_2N/Cu(001)$, son los cobres de la monocapa los que aportan el electrón adicional que requieren los N con respecto al O. Es por ésto que la evolución magnética para las cadenas aisladas MT-O y para las cadenas depositadas sobre ambos sustratos es similar y esto justifica usar las cadenas aisladas MT-O para modelar el problema real.

Cuadro 4.4: Valores del momento magnético total, del intersticio y dentro de las esferas de *muffin tin* para el estado FM de cadenas diatómicas MT-N libres. Además se muestran los valores del momento magnético de espín dentro de las esferas de *muffin tin* para el estado AFM de los mismos sistemas. En la última columna incluimos los valores obtenidos para el N y O. Todos los momentos magnéticos están expresados en magnetones de Borh [μ_B] y por átomo de MT.

MT	$\mu_s(total)$	$\mu_s(inters.)$	$\mu_s(FM)$	$\mu_s(AFM)$	$\mu_s N(FM)$
Ti	1,01	0,49	0,56	0,54	−0,03
V	2,00	0,61	1,56	1,62	−0,17
Cr	3,00	0,79	2,61	2,47	−0,34
Mn	4,00	0,87	3,38	2,97	−0,25
Fe	3,00	0,62	2,52	3,00	−0,13
Co	2,00	0,44	1,57	1,72	−0,01

MT	$\mu_s(total)$	$\mu_s(inters.)$	$\mu_s(FM)$	$\mu_s(AFM)$	$\mu_s O(FM)$
Ti	2,00	1,04	1,02	0,96	−0,07
V	3,00	1,13	2,00	1,94	−0,13
Cr	4,00	1,15	3,01	2,76	0,18
Mn	5,00	1,01	3,86	3,71	0,13
Fe	4,00	0,55	3,21	2,97	0,24
Co	3,00	0,35	2,31	2,16	0,34

4.4. Interacción magnética en cadenas diatómicas aisladas: modelo de superintercambio.

Para modelar la interacción magnética en las cadenas diatómicas aisladas proponemos un Hamiltoniano de superintercambio que contiene sólo los orbitales atómicos relevantes de las cadenas MT-N y MT-O. Nuestro Hamiltoniano no perturbado es entonces, un Hamiltoniano de tipo atómico, H_0. Una vez que encendemos las interacciones interatómicas entre átomos sp y MT, el Hamiltoniano, H, viene dado por:

$$H = H_0 + \sum_{i,lm} t_{p_l,d_{i,m}} \sum_{\sigma} (p^{\dagger}_{l\sigma} d_{i,m\sigma} + c.c.), \tag{4.1}$$

donde,

$$H_0 = \varepsilon_d \sum_{i,m\sigma} d^{\dagger}_{i,m\sigma} d_{i,m\sigma} + \varepsilon_p \sum_{l\sigma} p^{\dagger}_{l\sigma} p_{l\sigma} + U_{dd} \sum_{i,m} \hat{n}_{d_{i,m\uparrow}} \hat{n}_{d_{i,m\downarrow}} + U_{dd'} \sum_{i} \sum_{m,n,m\neq n} \hat{n}_{d_{i,m\downarrow}} \hat{n}_{d_{i,n\uparrow}}$$

$$+(U_{dd'} - I) \sum_{i} \sum_{m,n} \sum_{\sigma} \hat{n}_{d_{i,m\sigma}} \hat{n}_{d_{i,n\sigma}}$$

donde l,m,n son los índices de los orbitales. El operador $d^{\dagger}_{i,m\sigma}$ crea un electrón con spin σ en el orbital d de simetría m en el sitio i; del mismo modo $p^{\dagger}_{l,\sigma}$ crea un electrón en el orbital p con simetría l. Las energías del orbital d y del orbital p son ε_d y ε_p, respectivamente. U_{dd} es la repulsión Coulombiana entre dos electrones en el mismo orbital d, mientras que si están en diferentes orbitales d es $U_{dd'}$. No tenemos en cuenta la interacción Coulombiana entre los electrones en un mismo orbital p. Finalmente, $t_{p_l,d_{i,m}}$ representan las integrales que conectan los orbitales p_l y d_m de átomos vecinos (N u O y el MT). I simboliza la interacción de intercambio intraatómica, es la ganancia de energía por poner dos electrones con igual espín en el mismo átomo. *

Con el fin de poder identificar cuales son las simetrías d que deben jugar un rol importante en el modelo, obtuvimos las estructuras de bandas no magnéticas para ambos tipos de cadenas MT-N y MT-O aisladas, que se muestran en la Fig. 4.10.

*Para el cálculo de la energía de los estados no perturbados observamos que a pesar de que los orbitales están 2 veces degenerados en ε_0, al prender la perturbación, cada uno de ellos evoluciona a un ε_i (con $i \neq 0$) diferente. Por esto usamos teoría de perturbaciones para el caso no degenerado.

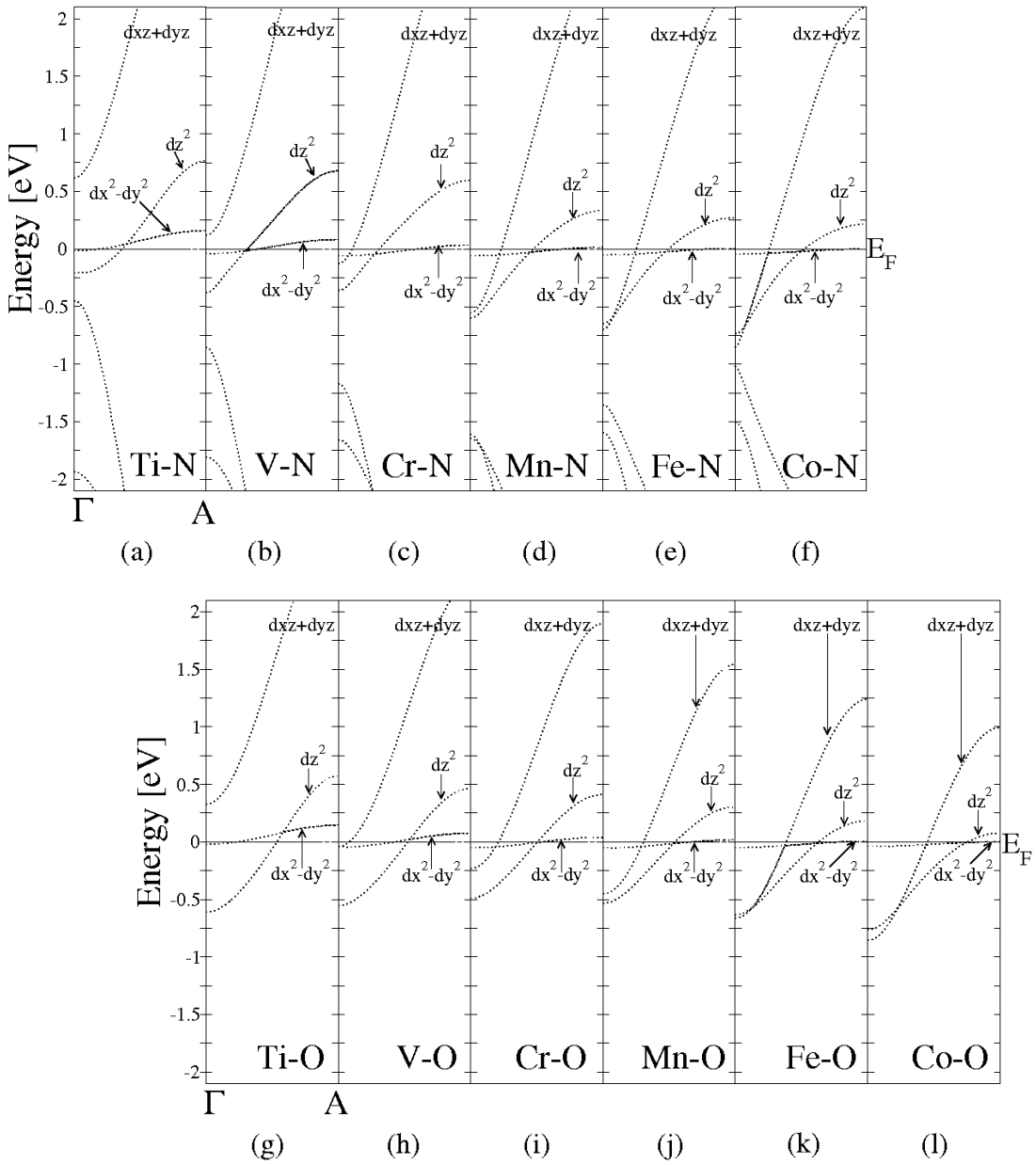


Figura 4.10: En las figuras (a) *Ti*, (b) *V*, (c) *Cr*, (d) *Mn*, (e) *Fe* y (f) *Co* se presenta un zoom en la zona de interés, de las bandas no magnéticas para cadenas de MT-N. En las figuras (g-l) mostramos las bandas para el caso MT-O.

Vemos que sólo tres bandas de las cadenas diatómicas cruzan el nivel de Fermi para todos los llenados de los orbitales $3d$ considerados. En todos los casos corresponden a bandas parcialmente ocupadas y de simetrías d_{z^2} $(m = 0)$ con el eje z a lo largo de la cadena, $d_{xz} + d_{yz}$ $(m = \pm 1)$ y $d_{x^2-dy^2} + d_{xy}$ $(m = \pm 2)$.

Para evaluar la energía de intercambio, o superintercambio ΔE_{SE}, obtenemos las energías de los estados FM y AFM, expandiendo a cuarto orden en teoría de perturbaciones en el parámetro $\frac{t^2}{U}$, el Hamiltoniano H. La expresión de la correción a la energía a cuarto orden en teoría de perturbaciones, utilizando la convención de Einstein, está dada en general por:

$$E_n^{(4)} = \frac{V_{nk_4}V_{k_4k_3}V_{k_3k_2}V_{k_2n}}{E_{nk_2}E_{nk_3}E_{nk_4}} - \frac{|V_{nk_4}|^2}{E_{nk_4}^2}\frac{|V_{nk_2}|^2}{E_{nk_2}} - V_{nn}\frac{V_{nk_4}V_{k_4k_3}V_{k_3n}}{E_{nk_3}^2E_{nk_4}} - V_{nn}\frac{V_{nk_4}V_{k_4k_2}V_{k_2n}}{E_{nk_2}E_{nk_4}^2} + V_{nn}^2\frac{|V_{nk_4}|^2}{E_{nk_4}^3}$$

$$= \frac{V_{nk_4}V_{k_4k_3}V_{k_3k_2}V_{k_2n}}{E_{nk_2}E_{nk_3}E_{nk_4}} - E_n^{(2)}\frac{|V_{nk_4}|^2}{E_{nk_4}^2} - 2V_{nn}\frac{V_{nk_4}V_{k_4k_3}V_{k_3n}}{E_{nk_3}^2E_{nk_4}} + V_{nn}^2\frac{|V_{nk_4}|^2}{E_{nk_4}^3} \tag{4.2}$$

$$\text{con} \quad V_{nm} = \langle n^{(0)}|V|m^{(0)}\rangle \quad \text{y} \quad E_{nm} = E_n^{(0)} - E_m^{(0)},$$

Para obtener expresiones analíticas para ΔE_{SE}, planteamos los posibles estados AFM y FM para todos los llenados d, y deducimos las expresiones para la contribución de cada simetría involucrada en la interacción por separado.

En el caso de d_{z^2} como el nivel tiene degeneración uno, puede ocuparse con hasta dos electrones a lo sumo. Esto implica que tenemos tres escenarios posibles de llenado para esta simetría. Dos de ellos no aportan información relevante para el modelo, ya sea porque el nivel d_{z^2} está vacío o porque el nivel está totalmente ocupado (2 e$^-$). La situación de interés corresponde a un llenado mitad del nivel (1e $^-$). Los niveles con simetría $d_{xz} + d_{yz}$, pueden ser ocupados hasta con cuatro electrones. Consideramos los llenados $\frac{1}{4}$ (1 e$^-$), $\frac{1}{2}$ (2 e$^-$) y $\frac{3}{4}$ (3 e$^-$) para el cálculo de la diferencia de energía del estado fundamental ΔE_{SE} en este caso.

La simetría con $m = \pm 2$ no participa de la interacción de tipo superintercambio en estos sistemas, ya que no se hibridiza con los orbitales p de los átomos puente. Notar que las bandas de las cadenas diatómicas infinitas casi no presentan dispersión para esta simetría.

Para una dada distancia interatómica, los distintos parámetros de salto $t_{p_l,d_{i,m}}$ se expresan en función de cosenos directores e integrales de dos centros. Slater y Koster mostraron como, efectivamente, estas integrales se pueden escribir en función de los cosenos directores del vector $\overline{R}$ que une a los átomos interactuantes respecto a un sistema fijo de coordenadas [119]. En nuestro caso, las integrales de salto que nos interesan son $t_{pd\sigma}$ y $t_{pd\pi}$, y que corresponden, como mecionamos, a los parámetros de salto entre los diferentes orbitales cuando el vector $\overline{R}$ apunta en la dirección $\hat{z}$ [120], dirección en la que construímos las cadenas.

Para el caso de los orbitales MT de simetría $d_{z^2}(m = 0)$ llenado mitad $(1e^-)$ mostramos en la Fig.4.11 los esquemas de saltos virtuales electrónicos que generan la interacción de superintercambio en la molécula triatómica considerada en el modelo. En cada celda de la Fig. 4.11 el nivel inferior representa el orbital p_z del O o N y los dos superiores a los d_{z^2} de los átomos MT adyacentes (Fig.4.12). A y C denotan estados FM y, B y D estados AFM sin perturbar y todos con energía ε_0. Por otro lado, los estados designados con números que van de 1 a 8 indican estados virtuales de energía ε_1, que pueden ser alcanzados desde los estados iniciales A-D a través de una única interacción de salto. Desde 1 a 8 se puede ir a los estados I, E o F con energías ε_2 y ε'_0 respectivamente, y de aquí retornar a la situación de partida. Contabilizamos todos los términos de cuarto orden que contribuyen a la energía de intercambio para la simetría d_{z^2}.

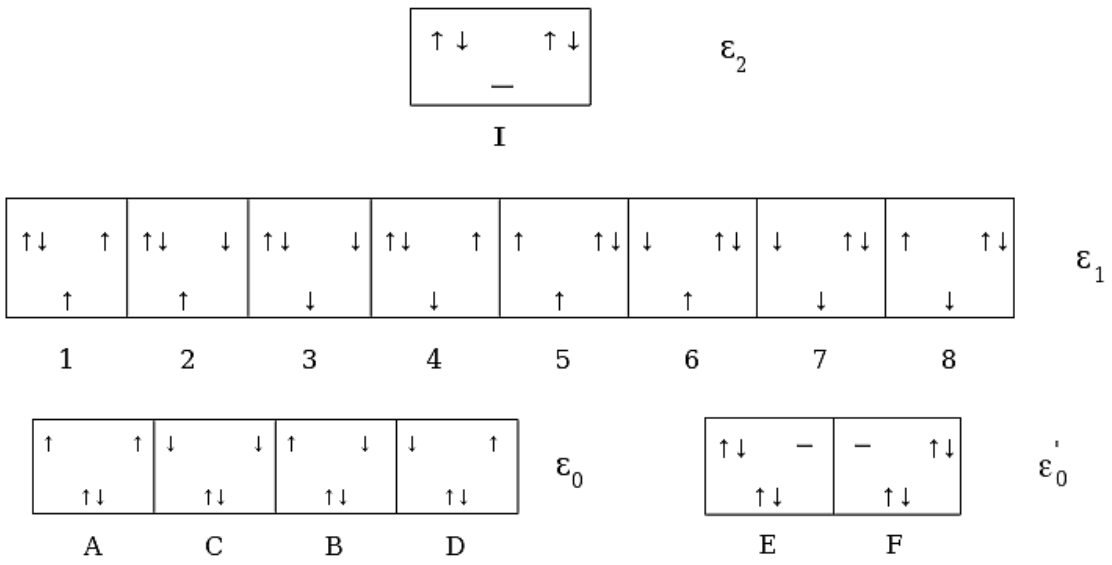


Figura 4.11: Esquema de la evolución de los estados al aplicar teoría de perturbaciones a cuarto orden para la simetría d_{z^2}

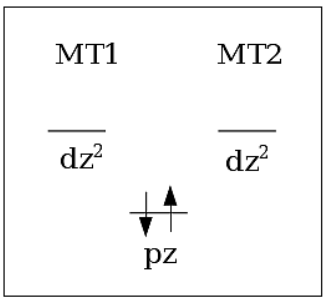


Figura 4.12: Niveles atómicos de la molécula triatómica correspondiente al orbital de simetría d_{z^2} . Como nos encontramos en un marco totalmente iónico consideramos al orbital p_z inicialmente totalmente ocupado.

Si encendemos la perturbación, el estado inicial FM de tipo **A** puede evolucionar a través de los estados que llamamos **1** y **5**, mientras que **C** lo hace a través de **3** y **7**. Si partimos de las configuraciones AFM, obtenemos que los estados que pueden ser alcanzados son **2** y **8**. En el caso **D** la evolución se da a través de **6** y **4**. Estos estados excitados tienen todos la misma energía ε_1. Como vemos en la Fig. 4.11 sólo los estados **2**, **4**, **6**, y **8** pueden realizar nuevos saltos virtuales, hasta los estados **I**, **E** o **F** con energías ε_2 y ε'_0 respectivamente. En resumen, si partimos de la configuración **B** que mostramos

en la Fig. 4.11, los saltos virtuales que contribuyen a la interacción de superintercambio son:

- **B - 2- I -2 - B**
- **B - 2- I -8 - B**
- **B - 8- I -8 - B**
- **B - 8- I -2 - B**
- **B - 2- E -2 - B**
- **B - 8- F -8 - B**

Mientras que si partimos de **D**, los posibles caminos son:

- **D - 6- I -6 - D**
- **D - 6- I -4 - D**
- **D - 4- I -4 - D**
- **D - 4- I -6 - D**
- **D - 4- E -4 - D**
- **D - 6- F -6 - D**

sumando todas las contribuciones se obtiene:

$$E_{FM}^{d_z^2} = \varepsilon_0 + \frac{2t^2{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} - [\frac{2t^2{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} * \frac{2t^2{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2}] \tag{4.3}$$

$$E_{AFM}^{d_z^2} = \varepsilon_0 + \frac{2t^2{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} + [\frac{4t^4{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_2)^2} - \frac{2t^2{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} * \frac{2t^2{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2}] + \frac{2t^4{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_o') * (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} \tag{4.4}$$

La diferencia de energía $\Delta E_{SE}^{d_z^2} = AFM - FM$, resulta:

$$\Delta E_{SE}^{d_z^2} = E_{AFM} - E_{FM} = \frac{4t^4{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2}[\frac{-1}{2\Delta + 2U_{dd}} - \frac{1}{U_{dd}}] \tag{4.5}$$

$$\text{con} \quad \Delta = \epsilon_d - \epsilon_p \quad \text{y} \quad (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) = -(\Delta + U_{dd})$$

$\Delta E_{SE}^{d_z^2}$ **es siempre menor que cero, o sea que esta contribución es siempre AFM**.

Realizando el mismo análisis que mostramos para d_{z^2} de forma detallada, encontramos los diferentes estados y caminos evolutivos para la simetría $d_{xz} + d_{yz}$ para todos los posibles llenados de los niveles d. En la Fig. 4.13 presentamos las posibles contribuciones FM y AFM compatibles con un llenado de $(1e^-)$ por átomo, llenado $\frac{1}{4}$ de la banda. Indicamos con X_A y X_B el orbital dxz del átomo A y el átomo B respectivamente. De la misma manera, Y_A e Y_B representan la simetría dyz de los átomos A y B. Los índices A y B corresponden a los dos MT que forman parte de la molécula lineal triatómica que estamos considerando en este modelo simplificado. El orbital p ligante entre X_A y X_B tiene símetria p_x, de la misma manera p_y es el ligante entre los orbitales dyz de los átomos A y B.

Si partimos de FM1 y hacemos perturbaciones a cuarto orden obtenemos:

$$\begin{aligned} E_{FM1}^{d_{xz}+d_{yz}} = & \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} * [\frac{-1}{(2\Delta + U_{dd} + U_{dd'} - I)} - \frac{1}{(2\Delta + U_{dd} + U_{dd'}})]+ \\ & \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \xi_1)^2} * [\frac{-1}{(2\Delta + U_{dd} + U_{dd'} - I)} - \frac{1}{2\Delta + U_{dd'} - I}]+ \\ & \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon'_1)^2} * [\frac{-1}{(2\Delta + U_{dd} + U_{dd'})} - \frac{1}{2\Delta + U_{dd'} - I}]- \\ & \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \xi_1)(2\Delta + U_{dd} + U_{dd'} - I)]}- \\ & \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \varepsilon'_1)(2\Delta + U_{dd} + U_{dd'})]}- \\ & \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0 - \varepsilon'_1)(\varepsilon_0 - \varepsilon'_1)(2\Delta + U_{dd'} - I)]} \end{aligned} \tag{4.6}$$

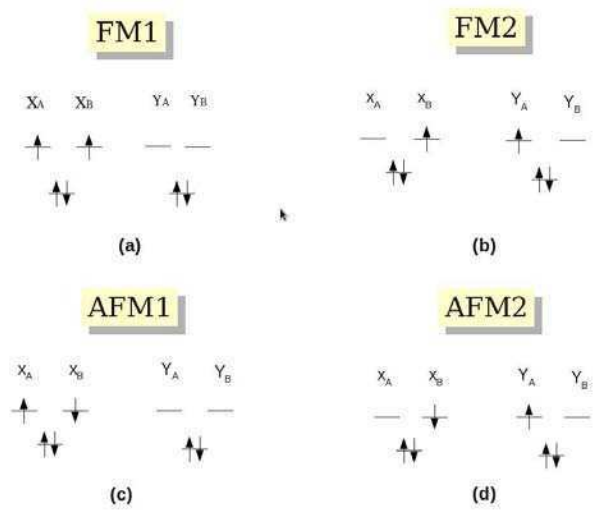


Figura 4.13: Posibles estados fundamentales ferromagnéticos (a)-(b) o antiferromagnéticos (c)-(d), para el llenado $\frac{1}{4}$ de las simetrías $d_{xz} + d_{yz}$. A, B corresponden a átomos de MT_1 y MT_2 respectivamente y $X = dxz$ e $Y = dyz$

con $(\varepsilon_0 - \varepsilon_1) = -(\Delta + U_{dd}), (\varepsilon_0 - \varepsilon'_1) = -(\Delta + U_{dd'})$y $(\varepsilon_0 - \xi_1) = -(\Delta + U_{dd'} - I)$

Para el estado ferromagnético de tipo FM2 llegamos a ,

$$
\begin{aligned}
E_{FM2}^{d_{xz}+d_{yz}} = & \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} * [\frac{-1}{2\Delta + U_{dd} + U_{dd'} - I} - \frac{1}{\Delta + U_{dd}}] + \\
& \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \xi_1)^2} * [\frac{-1}{(2\Delta + U_{dd'} - I)} - \frac{1}{2\Delta + U_{dd'} + U_{dd} - I}] - \frac{1}{U_{dd'} - I} - \\
& \frac{1}{\Delta + U_{dd'} - I} + \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon'_1)^2} * [\frac{-1}{(2\Delta + 2U_{dd'} - I)} - \frac{1}{\Delta + U_{dd'}}] - \\
& \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \xi_1)(2\Delta + U_{dd} + U_{dd'} - I)]} - \\
& \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \varepsilon'_1)(2\Delta + 2U_{dd'} - I)]}
\end{aligned}
\tag{4.7}
$$

Mientras que para las configuraciones AFM obtenemos,

$$\begin{aligned}
E_{AFM1}^{d_{xz}+d_{yz}} =& \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0-\varepsilon_1)^2} * [\frac{-1}{2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}-I} - \frac{-1}{2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}} - \frac{1}{\Delta+U_{dd}} - \frac{1}{U_{dd}}]+ \\
& \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0-\xi_1)^2} * [\frac{-1}{(2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}-I)} - \frac{1}{\Delta+U_{dd'}-I}]+ \\
& \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0-\varepsilon'_1)^2} * [-\frac{1}{2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}} - \frac{1}{\Delta+U_{dd'}}]- \\
& \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0-\varepsilon_1)(\varepsilon_0-\xi_1)(2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}-I)]}- \\
& \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0-\varepsilon_1)(\varepsilon_0-\varepsilon'_1)(2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}-I)]}
\end{aligned} \tag{4.8}$$

$$\begin{aligned}
E_{AFM2}^{d_{xz}+d_{yz}} =& \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0-\varepsilon_1)^2} * [\frac{-1}{2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}} - \frac{-1}{\Delta+U_{dd}}]+ \\
& \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0-\xi_1)^2} * [-\frac{1}{2\Delta+2U_{dd'}-I} - \frac{1}{\Delta+U_{dd'}-I}]+ \\
& \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0-\varepsilon'_1)^2} * [\frac{-1}{(2\Delta+U_{dd}+U_{dd'})} - \frac{1}{(2\Delta+2U_{dd'}-I)} - \frac{1}{U_{dd'}} - \frac{1}{\Delta+U_{dd'}}]- \\
& \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0-\varepsilon_1)(\varepsilon_0-\varepsilon'_1)(2\Delta+U_{dd}+U_{dd'})]} - \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0-\xi_1)(\varepsilon_0-\varepsilon'_1)(2\Delta+2U_{dd'}-I)]}
\end{aligned} \tag{4.9}$$

En este caso tenemos cuatro estados posibles y hay que determinar cuál es el de más baja energía en función de los parámetros . En la Fig. 4.14 mostramos un 'diagrama de fases' en función de $U_{dd'}$ e I para esta simetría. Para obtenerlo se varió $U_{dd'}$ dentro de un rango de valores físicamente razonables y para un valor de $\Delta = \varepsilon_d - \varepsilon_p = 2$ eV y $U_{dd} =$ 3 eV. Repetimos el análisis para $\Delta = 3$, 4 y 8 eV. No observamos variaciones relevantes al variar la diferencia de energía entre los orbitales d y p.

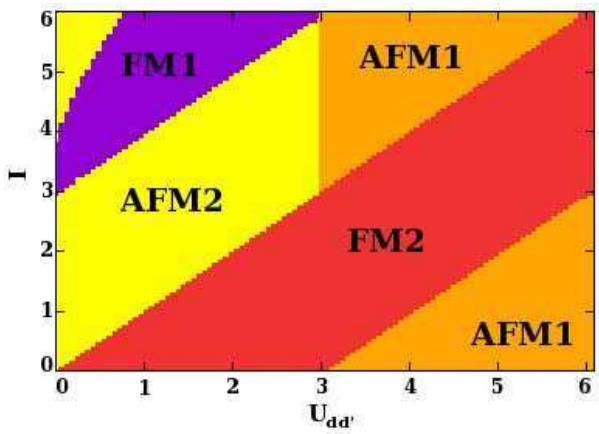


Figura 4.14: Mapa de estabilidad en función de $U_{dd'}$ e I. Donde 1 representa E_{FM1}, 2 E_{FM2}, 3 E_{AFM1} y 4 E_{AFM2}, con $\Delta = \varepsilon_d - \varepsilon_p = 2$ eV y $U_{dd} = 3$ eV.

Cada color en el diagrama de la Fig. 4.14 representa el estado fundamental de mínima energía. La zona violeta corresponde al estado FM de energía E_{FM1}, la zona de color rojo representa el estado FM de energía E_{FM2}, la zona naranja representa un estado AFM de energía E_{AFM1}, finalmente la zona amarilla corresponde a un estado fundamental AFM y el valor de la energía esta dado por E_{AFM2} .

En realidad, el valor de la integral de intercambio intraatómica, I, para los átomos de metales de transición se encuentra entre 0.5 eV y 2 eV [121] y consideramos que $U_{dd'} - I > 0$. Los gráficos I vs. $U_{dd'}$ que presentamos a continuación, en la Fig. 4.15 corresponden a un valor de $\Delta = 2$ eV y variamos U_{dd} entre 1 y 6 eV. Si bien en nuestros cálculos los valores de U para los cuales $\frac{t^2}{U} < 1$ resultan mayores a 3.5 eV.

De la Fig. 4.15 se desprende, que para $d_{xz} + d_{yz}(m = \pm 1)$, llenado un cuarto, los estados de mínima energía que resultan posibles para esta selección de parámetros son siempre E_{AFM2} y E_{FM2}, siendo, como se ve la energía del estado FM menor que la del AFM en todos los casos. Repetimos el análisis para otros valores de Δ, sin obtener diferencias relevantes ni información adicional.

Finalmente de la resta de la expresiones para la diferencia de energía $\Delta E_{SE}^{d_{xz}+d_{yz}}$, resulta la expresión para la contribución a la energía de intercambio de simetría $d_{xz} + d_{yz}$

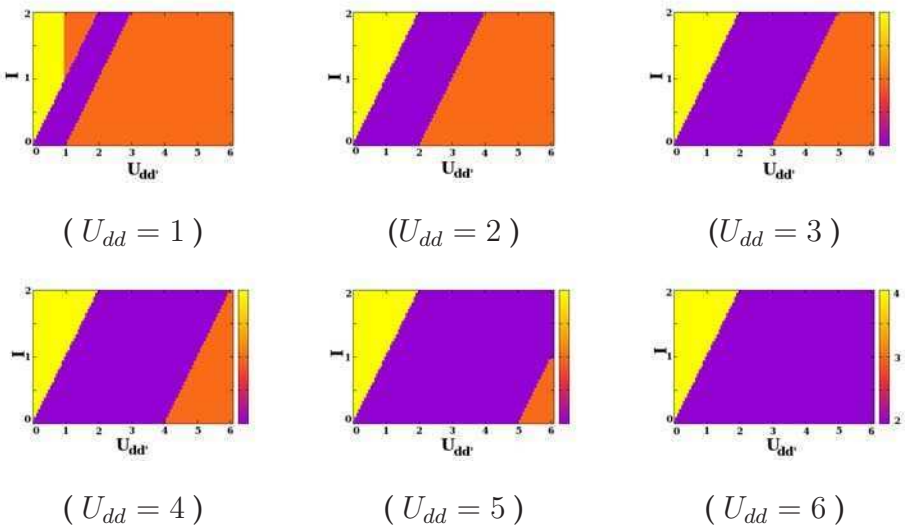


Figura 4.15: Diagramas de fases en función de I y $U_{dd'}$, para distintos valores de U_{dd}. Donde se representan los estados de mínima energía E_{FM2} y E_{AFM2}. Para valores de $\Delta = 2$ eV e $0 < I < 2eV$ y considerando que $U_{dd'} > I$.

con un electrón por átomo de MT (llenado $\frac{1}{4}$),

$$
\begin{aligned}
{}^{(\frac{1}{4})}\Delta E_{SE}^{d_{xz}+d_{yz}} &= \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0-\varepsilon_1)^2}[\frac{-1}{2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}}+\frac{1}{2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}-I}] \\
&+\frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0-\tilde{\varepsilon}_1)^2}[\frac{1}{2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}-I}+\frac{1}{U_{dd'}-I}]-\frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0-\varepsilon_1')^2}[\frac{1}{2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}}+\frac{1}{U_{dd'}}] \\
&-\frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0-\varepsilon_1)(\varepsilon_0-\varepsilon_1')(2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}]}+\frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0-\varepsilon_1)(\varepsilon_0-\tilde{\varepsilon_1})(2\Delta+U_{dd}+U_{dd'}-I]}
\end{aligned}
\tag{4.10}
$$

con $(\varepsilon_0-\varepsilon_1)=-(\Delta+U_{dd})$, $(\varepsilon_0-\tilde{\varepsilon}_1)=-(\Delta+U_{dd'}-I)$ y $(\varepsilon_0-\varepsilon_1')=-(\Delta+U_{dd'})$

Para llenado mitad de la banda $d_{xz}+d_{yz}$ mostramos en la Fig. 4.16 los estados FM y AFM iniciales a tener en cuenta,

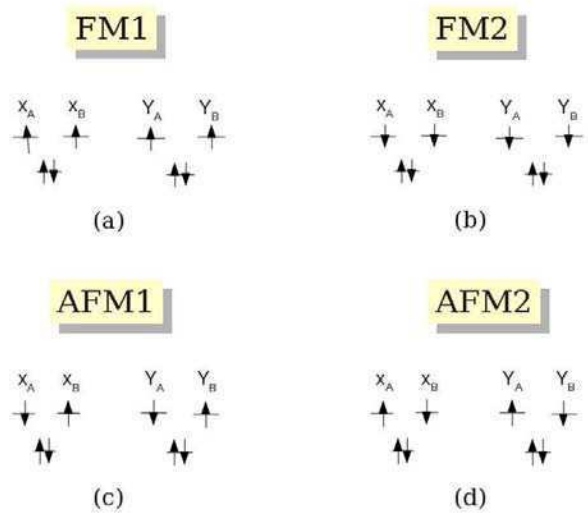


Figura 4.16: Posibles estados fundamentales ferromagnéticos (a)-(b) o antiferromagnéticos (c)-(d), para llenado $\frac{1}{2}$ de las simetrías $d_{xz} + d_{yz}$. A, B corresponden a átomos de MT_1 y MT_2 respectivamente y $X = dxz$ e $Y = dyz$

En este caso las energías que resultan son,

$$E_{FM}^{d_{xz}+d_{yz}} = \varepsilon_0 + \frac{4t^2{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} + \frac{8t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_2).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} + \frac{8t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \tilde{\varepsilon_2}).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} - \frac{16t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} \tag{4.11}$$

$$E_{AFM}^{d_{xz}+d_{yz}} = \varepsilon_0 + \frac{4t^2{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} + \frac{16t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_2).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} + \frac{8t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \tilde{\varepsilon_2}).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} + \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_o').(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} - \frac{16t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} \tag{4.12}$$

$$^{(\frac{1}{2})}\Delta E_{SE}^{d_{xz}+d_{yz}} = E_{AFM} - E_{FM} = \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2}.[\frac{-1}{(\Delta + U_{\alpha\alpha}^d + U_{\alpha\beta}^d + I)} - \frac{1}{U_{\alpha\alpha}^d + 2I}] \tag{4.13}$$

donde

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon_1) = -(\Delta + U_{\alpha\alpha}^d + U_{\alpha\beta}^d + I)$$

Para llenado 3/4 de la banda $d_{xz} + d_{yz}$, los estados AFM y FM posibles se presentan en la Fig. 4.17

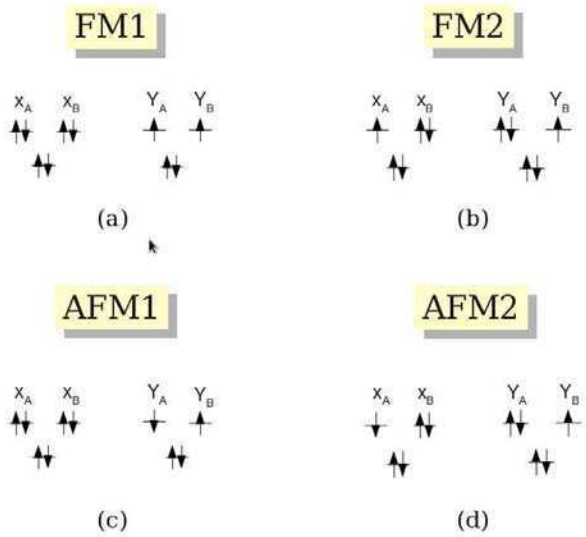


Figura 4.17: Posibles estados fundamentales ferromagnéticos (a)-(b) o antiferromagnéticos (c)-(d), para el llenado $\frac{1}{4}$ de las simetrías $d_{xz} + d_{yz}$. A, B corresponden a átomos de MT_1 y MT_2 respectivamente y $X = dxz$ e $Y = dyz$

Las energías correspondientes son,

$$E_{FM1}^{d_{xz}+d_{yz}} = \varepsilon_0 + \frac{2t^2{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} - \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} \tag{4.14}$$

$$E_{FM2}^{d_{xz}+d_{yz}} = \varepsilon_0 + \frac{2t^2{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} + \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_2).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} + \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_0').(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} - \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} \tag{4.15}$$

$$E_{AFM1}^{d_{xz}+d_{yz}} = \varepsilon_0 + \frac{2t^2{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} + \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_2).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} + \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \tilde{\varepsilon_0}).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} - \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} \tag{4.16}$$

$$E_{AFM2}^{d_{xz}+d_{yz}} = \varepsilon_0 + \frac{2t^2{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} + \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_2).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} + \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_0'').(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} - \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1).(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2} \tag{4.17}$$

$$\text{con} \quad (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) = -(\Delta + 2U^d_{\alpha\beta} + U^d_{\alpha\alpha}), \quad (\varepsilon_0 - \varepsilon_2) = -2(\Delta + 2U^d_{\alpha\beta} + U^d_{\alpha\alpha}),$$

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon'_0) = -(U^d_{\alpha\beta} - I), \quad (\varepsilon_0 - \varepsilon''_0) = -U^d_{\alpha\beta} \quad \text{y} \quad (\varepsilon_0 - \tilde{\varepsilon_0}) = -U^d_{\alpha\alpha}$$

Finalmente, las expresiones para la contribución a la energía de intercambio de cada una de las simetrías para las ocupaciones de interés son:

1. d^2_z**, llenado mitad (1 e$^-$)**:

$$^{(\frac{1}{2})}\Delta E^{d^2_z}_{SE} = \frac{4t^4{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2}[\frac{-1}{2\Delta + 2U_{dd}} - \frac{1}{U_{dd}}] \tag{4.18}$$
$$\text{con} \quad \Delta = \epsilon_d - \epsilon_p \quad \text{y} \quad (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) = -(\Delta + U_{dd})$$

Esta contribución favorece siempre el orden AFM para cualquier selección de parámetros.

2. $d_{xz} + d_{yz}$**, llenado $\frac{1}{4}$, (1 e$^-$)**:

$$\begin{aligned} ^{(\frac{1}{4})}\Delta E^{d_{xz}+d_{yz}}_{SE} &= \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2}[\frac{-1}{2\Delta + U_{dd} + U_{dd'}} + \frac{1}{2\Delta + U_{dd} + U_{dd'} - I}] \\ &+ \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \tilde{\varepsilon}_1)^2}[\frac{1}{2\Delta + U_{dd} + U_{dd'} - I} + \frac{1}{U_{dd'} - I}] - \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon'_1)^2}[\frac{1}{2\Delta + U_{dd} + U_{dd'}} + \frac{1}{U_{dd'}}] \\ &- \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \varepsilon'_1)(2\Delta + U_{dd} + U_{dd'}]} + \frac{4t^4{}_{pd\pi}}{[(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \tilde{\varepsilon}_1)(2\Delta + U_{dd} + U_{dd'} - I]} \end{aligned} \tag{4.19}$$

$$\text{con} \quad (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) = -(\Delta + U_{dd}), \quad (\varepsilon_0 - \tilde{\varepsilon}_1) = -(\Delta + U_{dd'} - I) \quad \text{y} \quad (\varepsilon_0 - \varepsilon'_1) = -(\Delta + U_{dd'})$$

En cambio, esta contribución favorece siempre el orden FM.

3. $d_{xz} + d_{yz}$**, llenado mitad , (2 e$^-$)**:

$$^{(\frac{1}{2})}\Delta E_{SE}^{d_{xz}+d_{yz}} = \frac{4t^4{}_{pd\sigma}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2}[\frac{-1}{\Delta + U_{dd} + U_{dd'} + I} - \frac{1}{U_{dd} + 2I}] \tag{4.20}$$
$$\text{con} \quad (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) = -(\Delta + U_{dd} + U_{dd'} + I)$$

4. $d_{xz} + d_{yz}$**, llenado $\frac{3}{4}$, (3 e^-)**:

$$^{(\frac{3}{4})}\Delta E_{SE}^{d_{xz}+d_{yz}} = \frac{2t^4{}_{pd\pi}}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2}[\frac{-1}{U_{dd'}} + \frac{1}{U_{dd'} + I}] \tag{4.21}$$
$$\text{con} \quad (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) = -(\Delta + U_{dd} + 2U_{dd'})$$

**

Para determinar el signo de las contribuciones 3 y 4 y por lo tanto los distintos aportes al estado fundamental, realizamos conjeturas físicas razonables. Por un lado consideramos que la repulsión Coulombiana entre dos electrones en el mismo orbital es igual para todos los orbitales d y mayor que la misma entre electrones en orbitales distintos. Por otro lado consideramos que $U_{dd'} - I > 0$ ya que el sistemas siempre tiende a ganar energía y no perderla. Como ya mencionamos, planteamos nuestro análisis dentro de un marco totalmente iónico, por lo cual los orbitales p se encuentran doblemente ocupados y $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p$ es mayor a cero.

Con estas suposiciones, finalmente el aporte de cada simetría al estado fundamental magnético según la ocupación de las mismas, se presenta en la tabla 4.5.

Cuadro 4.5: Resumen del estado magnético de menor energía para cada simetría según su llenado.

	$1e^-$	$2e^-$	$3e^-$
d_{z^2}	AFM	$-$	$-$
$d_{xz} + d_{yz}$	FM	AFM	FM

**Los detalles del cálculo se encuentran en el Apéndice X.

El estado magnético más estable vendrá dado por la suma de las dos contribuciones. Notamos que cuando los niveles (bandas) de simetría d_{z^2} y $d_{xz} + d_{yz}$ tienen una ocupación de un electrón cada una, habrá una competencia entre el estado FM y el AFM. Este será el único caso en el cual habrá que tener mayor información sobre el valor de las interacciones (valores de las integrales de salto), para poder sacar conclusiones sobre el estado fundamental.

4.5. Interacción de superintercambio en las cadenas diatómicas aisladas: aplicación del modelo

Finalmente aplicamos el modelo de la sección anterior para evaluar el estado fundamental magnético de las cadenas aisladas $MT - N$ y $MT - O$ y comparamos con lo que se obtiene de los cálculos *ab initio*.

A partir de las estructuras de bandas no magnéticas de las cadenas diatómicas aisladas (ver Fig.4.10), ordenamos los niveles de energía de las distintas simetrías según aparecen en la Fig. 4.18 con sus degeneraciones. Para decidir el ordenamiento de niveles tomamos el orden de las bandas *ad initio* en el punto medio entre Γ y el borde de zona.

Los primeros tres niveles, se encuentran ocupados y corresponden a estados ligantes (*bonding*), los niveles más altos en energía son de naturaleza antiligante (*antibonding*) y están parcialmente llenos. El hecho de que los estados antibonding estén semi llenos es lo que determina el estado magnético de la molécula, y por consiguiente, el estado fundamental de las cadenas aisladas en nuestro modelo.

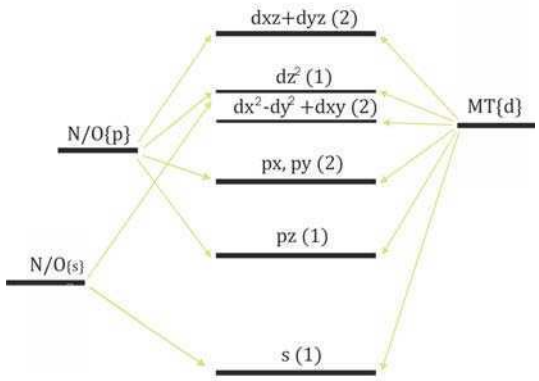


Figura 4.18: Esquema del ordenamiento de niveles obtenido de las bandas no magnéticas (Fig.4.10), en el punto medio entre Γ y el borde de zona.

En la tabla 4.6 figura la cantidad de electrones de valencia que tiene la celda unidad de los dos tipos de cadenas consideradas.

Cuadro 4.6: Cantidad de electrones de valencia por celda unidad.

MT-N	TiN	VN	CrN	MnN	FeN	CoN
$N^{\underline{o}}$ de electrones	9	10	11	12	13	14
MT-O	TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO
$N^{\underline{o}}$ de electrones	10	11	12	13	14	15

Siguiendo las reglas de Hund para ocupar los niveles de energía de la Fig.4.18 con los electrones según corresponde a cada MT y al tipo de átomo sp que oficia de puente, se obtienen las distribuciones de electrones de la Fig. 4.19

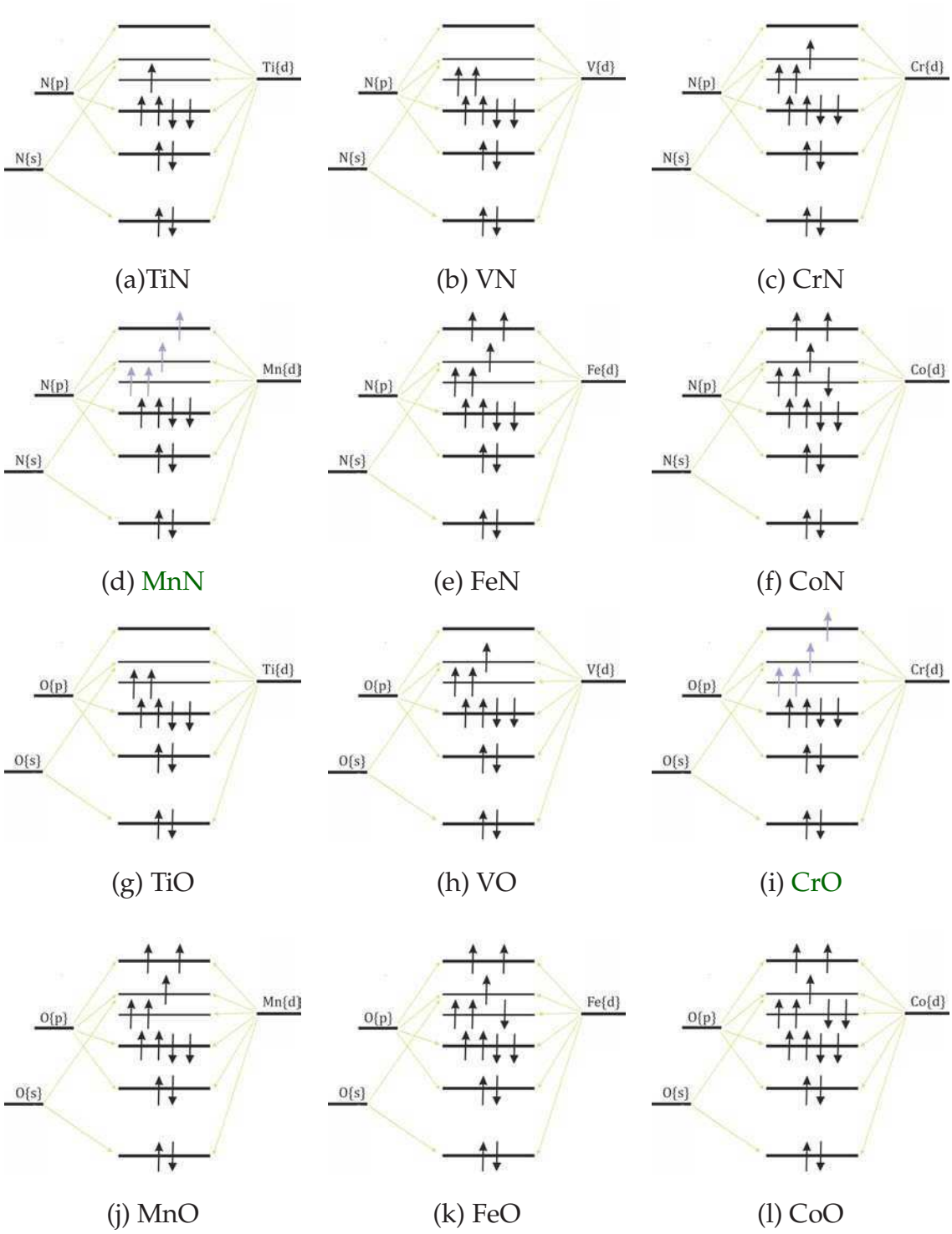
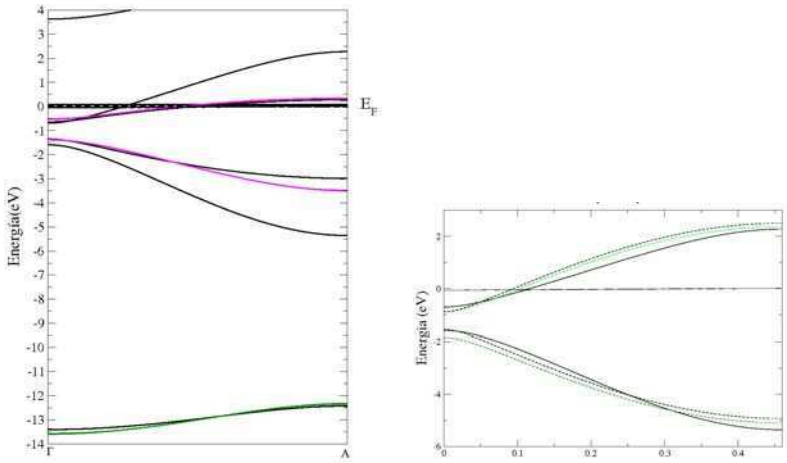


Figura 4.19: En las figuras (a)-(f) esquema de niveles para de MT-N-MT, (g)-(l) esquemas para el caso MT-O-MT

De los esquemas de la Fig. 4.19 surge que los estados fundamentales de las cadenas

aisladas resultan AFM en la mayor parte de los casos, salvo para cadenas MnN y CrO. En estos casos, ambos tienen 12 electrones de valencia por celda unidad, y existe una competencia entre la banda d_{z^2} con llenado mitad y $d_{xz} + d_{yz}$ llenado $\frac{1}{4}$, que favorecen el ordenamiento antiferromagnético y ferromagnético, respectivamente.

De la comparación de los valores absolutos de la diferencia de energía $\Delta E_{SE}^{d_{z^2}}$ y $\Delta E_{SE}^{d_{xz}+d_{yz}}$ se deduce que la configuración magnética dominante será la correspondiente a la de la simetría con $|\Delta E_{SE}|$ más grande. La relación entre U_{dd} y $U_{dd'}$ es en este caso relevante para determinar el estado fundamental. Tomando que I=1.1eV y Δ =3eV obtuvimos valores de ΔE_{SE} en función de U_{dd} y $U_{dd'}$. Para esto necesitamos conocer el valor de la integrales de dos centros. Para asignar valores a $t_{pd\sigma}$ y $t_{pd\pi}$, realizamos un ajuste de las bandas *ab initio* con un Hamiltoniano *tight binding* efectivo (ver Fig.4.20). Para tratar la simetría $d_{z^2}(m = 0)$, consideramos un sistema de dos átomos, A y B, y tres orbitales por celda: d_{z^2} del MT y s y p correspondientes al átomo puente. Decidimos incluir el orbital s, ya que al estudiar las contribuciones de cada orbital en la banda vemos que hay una marcada contribución tanto del orbital s como del orbital p del O o N (es decir que el orbital d_{z^2} del MT, no solo se hibridiza con el orbital p del O u N, sino que también los hace con el s). Para la simetría $d_{xz} + d_{yz}(m = \pm 1)$ planteamos un sistema de dos átomos, A y B, y dos orbitales por celda: d_{xz}(d_{yz}) y p_x (p_y). Por la simetría de los orbitales un electrón en el orbital d_{xz}(d_{yz}) sólo puede saltar a un orbital p_x(p_y) . Del ajuste obtenemos que, $t_{pd\pi} = -1{,}85$ y $t_{pd\sigma} = -0{,}95$.



(a) (b)

Figura 4.20: Parametrización de las bandas obtenidas para el FeN. En (a) consideramos dos átomos y dos orbitales por celda, en (b) planteamos un *tight binding* de dos átomos y tres orbitales por celda.

En la Fig.4.21 mostramos los resultados obtenidos para el estado fundamental en función de U_{dd} y $U_{dd'}$ con los valores de parámetros mencionados. ***

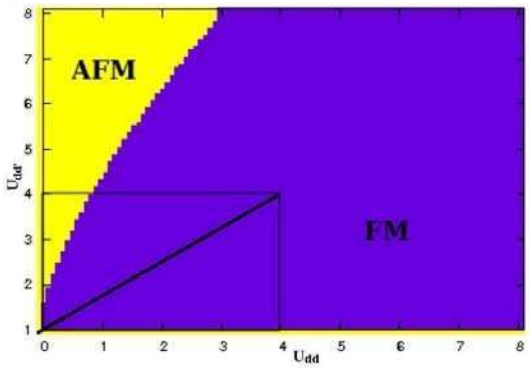


Figura 4.21: Carácter de la interacción magnética del estado fundamental, en función de los parámetros U_{dd} y $U_{dd'}$. En amarillo zona AFM, $\Delta E > 0$ y en violeta $\Delta E < 0$ zona FM.

Dado que esperamos que $U_{dd'}$ sea siempre más chica que U_{dd} resulta ser, que en ambas cadenas diatómicas aisladas, Mn-N y CrO, el estado fundamental magnético es FM.

***No encontramos cambios significativos al variar el valor de I. Extendimos el estudio para valores de $0{,}1eV < \Delta < 3eV$, sin obtener cambios relevantes.

Los casos con 9 y 10 electrones de valencia, están fuera del alcance de aplicación de este modelo ya que con esta cantidad de electrones, sólo se ocupa la simetría orbital $d_{x^2-y^2} + d_{xy}$ con uno o dos electrones respectivamente, y esta simetría no interactúa con los orbitales p del átomo puente. Para el resto de las ocupaciones de valencia el modelo de superintercambio de tres niveles, describe bien lo que sale de los cálculos *ab initio* para las cadenas de MT-O. Para las cadenas de MT-N sólo para la de Cr-N el modelo da distinto que los cálculos *ab initio*. Esto último puede entenderse si se considera que el llenado de la banda de la simetría d_{z^2} de las cadenas de Cr tienen una ocupación menor que un electrón y entonces el modelo no es aplicable en este caso.

En la tabla 4.7 presentamos el orden magnético del estado fundamental dentro de este modelo para las diferentes cadenas diatómicas aisladas.

Cuadro 4.7: Orden magnético del estado fundamental dentro del marco del modelo para todos los sistemas

$MT-N$	Ti^{+3}	V^{+3}	Cr^{+3}	Mn^{+3}	Fe^{+3}	Co^{+3}
	?	?	AFM	FM	AFM	AFM

$MT-O$	Ti^{+2}	V^{+2}	Cr^{+2}	Mn^{+2}	Fe^{+2}	Co^{+2}
	AFM	AFM	FM	AFM	AFM	AFM

4.6. Cadenas adsorbidas sobre Cu_2N/Cu(001)

De la Fig.4.7 habíamos visto que cuando las cadenas de MT se depositan sobre los sustratos Cu_2N/Cu(001) y Cu_2O/Cu(001) la evolución del estado fundamental magnético para los dos sustratos es similar. En ambos sustratos, las cadenas de átomos de Cr son las únicas con un estado fundamental FM, presentando entonces un comportamiento similar a las cadenas Cr-O aisladas.

Como ya mencionamos, esto puede explicarse, porque los átomos de N tienen un electrón menos en el orbital p que los átomos de O, de lo que se desprende que hay

una mayor transferencia de carga por parte del sustrato a los átomos puente sp en el caso de átomos de N que en el caso de O, en orden de satisfacer la regla del octeto dentro de un escenario totalmente iónico. En el caso de las cadenas MT-sp aisladas, el electrón extra que necesita el N es suministrado por los átomos MT vecinos, reduciendo en 1 electrón su valencia efectiva en comparación con lo que sucede para las cadenas aisladas con O como átomo puente. Es decir, que cuando el N media la interacción en cadenas aisladas de MT, los átomos 3d comparten 3 electrones con los N que los rodean. Cuando las cadenas están depositadas, el sustrato provee un electrón a los átomos de N y el MT comparte de esta manera con el nítrogeno, el mismo número de electrones que comparte con el O en las cadenas de MT-O aisladas.

En la Fig. 4.22 mostramos la densidad de carga para cadenas de átomos de Cr depositadas sobre Cu_2N/Cu(001) y Cu_2O/Cu(001), según tres planos (a)-(d) plano paralelo a la dirección de las cadenas (b)-(e) perpendicular a las cadenas y (c)-(f) en el plano que contiene al O/N perpendicular a las cadenas. Puede verse de los gráficos (e) y (f), que el átomo de cobre que llamamos Cu2 (ver Fig. 4.2) presenta una unión covalente con el N (en el caso de Cu_2N), lo que da cuenta de la transferencia de carga entre ellos, y no así en el caso del O (en Cu_2O).

En presencia del sustrato la interacción magnética dominante dentro de cadenas diatómicas de MT sigue siendo de tipo superintercambio, mediado por los átomos N, o de O según el caso y este comportamiento puede ser adecuadamente descripto por el modelo introducido en este capítulo [122].

4.7. Conclusiones y discusión

Hemos mostrado en este capítulo que la interacción magnética que determina la configuración de menor energía en cadenas de metales de transición depositadas sobre Cu_2N/Cu(001) y Cu_2O/(001), en la geometría de depósito que da lugar a la formación de cadenas diatómicas MT-N y MT-O, *s1*, es de tipo superintercambio. La inter-

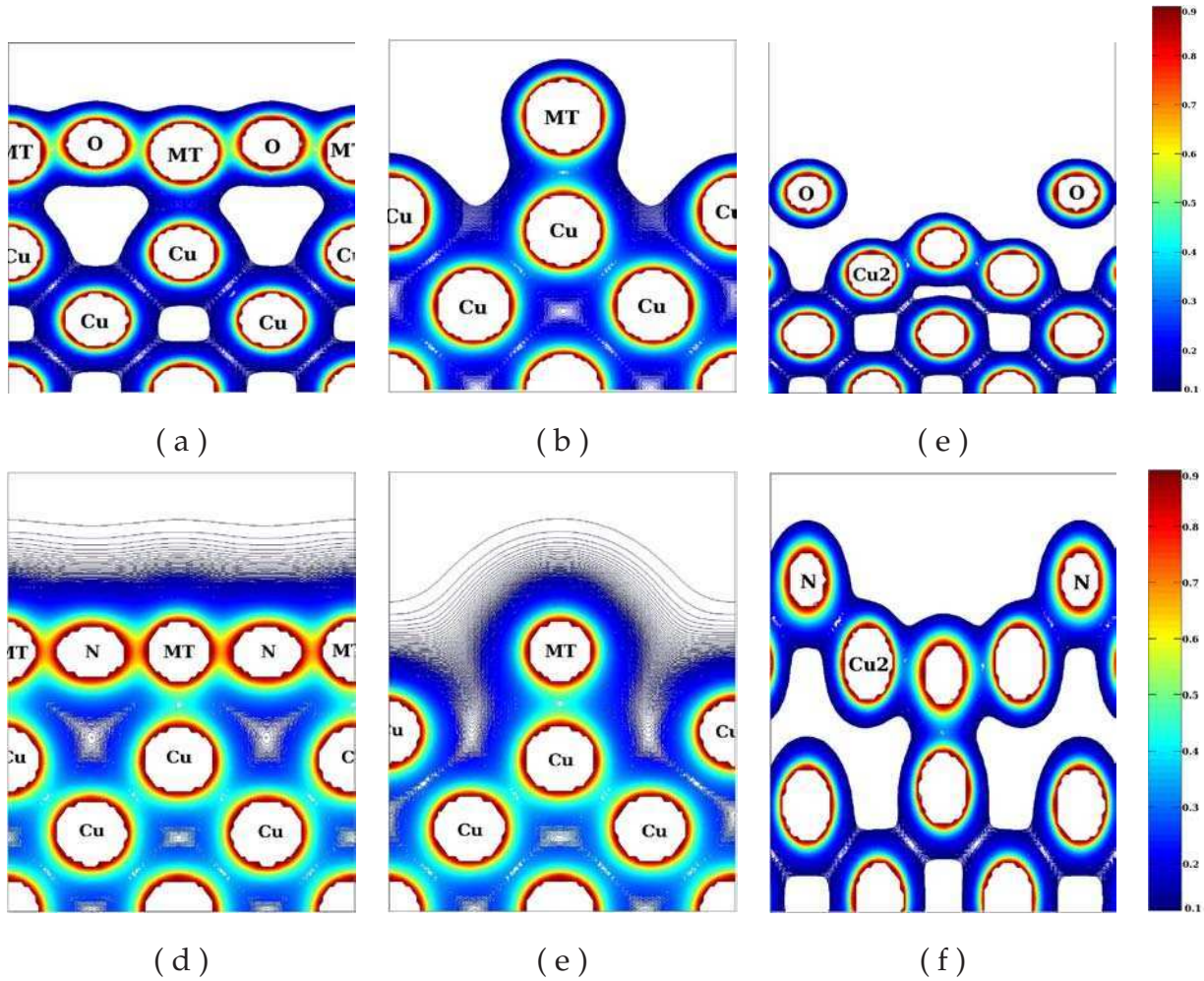


Figura 4.22: Densidad de carga de las cadenas de átomos de Mn depositadas sobre la superficie de Cu_2O y Cu_2N sobre Cu(001) representada en tres direcciones diferentes. (a)-(d) plano paralelo a la dirección de las cadenas y (b)-(e) perpendicular a las cadenas y (c)-(f) en el plano que contiene al O/N y perpendicular a las cadenas.

acción magnética a través del sustrato es despreciable frente al superintercambio y no modifica las tendencias dictadas por este tipo de mediación. Planteamos un modelo de superintercambio sencillo para tres niveles, que mapea adecuadamente los resultados obtenidos a partir de cálculo *ab initio*. Vimos que el llenado de los niveles de simetría d determina el estado fundamental, y pudimos describir la trayectoria orbital de la interacción SE.

Capítulo 5

Anisotropía magnética en cadenas de MT depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$

5.1. Introducción y antecedentes

En los metales de transición, las energías asociadas a cambios en la estructura cristalina suelen ser del mismo orden de magnitud que aquellos asociados con un cambio en la estructura magnética, dando como resultado una gran sensibilidad de estas propiedades con las condiciones de crecimiento.

El interés por controlar la anisotropía magnética en superficies ha crecido significativamente en las últimas dos décadas, motorizado por el interés tecnológico vinculado a la fabricación de dispositivos de almacenamiento de datos que posean cada vez mayor capacidad y confiabilidad. Recién en el año 2006 se comercializaron los primeros discos de Hitachi y Seagate basados en sistemas de grabación magnéticos con anisotropía magnética perpendicular a la superficie, que tienen precisamente la ventaja de poseer una gran capacidad de almacenamiento de datos[123, 124] .

La energía de anisotropía magnética (MAE) describe la tendencia de la magnetización a orientarse en una dada dirección en lugar de fluctuar al azar en función del tiempo.

Por lo tanto, determina la estabilidad de la magnetización tanto en volumen, como en superficie y la magnetización de sistemas nanoestructurados.

La interacción del momento de espín con la estructura cristalina (acoplamiento espín-órbita) es el origen de esta anisotropía que depende de la simetría del cristal y de la composición atómica. Ya en 1937, Van Vleck [125] propuso que la anisotropía magnética en los metales de transición 3d se origina en la interacción espín-órbita. En los cincuenta, L. Nèel [126] mostró que la ruptura de simetría en superficies e interfaces da como resultado una anisotropía magnética superficial, muchas veces distinta a la de volumen.

En una superficie, la MAE (diferencia de energía configuracional para diferentes orientaciones de los momentos magnéticos) puede ser dos o tres órdenes de magnitud más grande que los valores que se obtienen en volumen. Su presencia fue claramente identificada en los años sesenta en películas ultra delgadas de NiFe(111) crecidas epitacialmente sobre Cu(111), por ejemplo [127].

El valor de la MAE aumenta a medida que se reduce la dimensionalidad de los sistemas. Las estructuras nanométricas consistentes en unos pocos átomos depositados sobre sustratos no magnéticos constituyen sistemas modelo ideales para ser estudiados en el camino hacia una ultraminiaturización de los dispositivos espintrónicos y de almacenamiento de datos del futuro,así como en pos de la implementación de la computación cuántica. Estas estructuras, como hemos visto en el caso de las cadenas de átomos e impurezas que nos ocupan en esta tesis, hoy en día constituyen estructuras bien definidas y que se pueden controlar a escala atómica. Como ya hemos mencionado previamente, son ideales para el estudio, desde el punto de vista fundamental, de las interacciones magnéticas que serán los ingredientes de las futuras memorias y de la tecnología de la computación.

Una de las dificultades con las que se enfrenta el estudio teórico de la anisotropía magnética es que las diferencias de energía entre distintas direcciones del espín son muy pequeñas (del orden de 1 meV para sistemas de baja dimensionalidad). Aún no se ha encontrado una manera satisfactoria de vincular la estructura electrónica con la

dirección del momento magnético en películas delgadas y desde los trabajos pioneros de Gay y Richter [128, 129] han aparecido varias aproximaciones teóricas al estudio de este problema. A continuación enumeraremos algunos de los trabajos más recientes.

Un trabajo pionero en este tema es el de Gambardella et al, quienes en 2002 reportaron la fabricación de cadenas lineales de Co sobre la superficie vecinal (997) del Pt[4]. Lograron construir cadenas de Co de unos 80 átomos en los escalones de esta superficie y midieron una MAE que en este caso es grande (31meV por debajo de la temperatura de bloqueo).

En el último año, ha surgido un gran interés en el estudio de la anisotropía magnética de nanoestructuras de MT depositados sobre *Graphyne* (GY), en especial se han realizado estudios para nanotubos y cadenas de átomos de MT. Trabajos como el realizado por J. He et. al.[130] abren numerosos caminos para realizar dispositivos espintrónicos con *Graphyne* [131, 132, 133]. Los autores encuentran que cadenas de Fe y Co depositadas sobre GY presentan un alto valor en la energía de anisotropía y del momento magnético orbital. Asimismo, encuentran que los ejes fáciles de magnetización para cadenas de Cr, Mn y Fe están perpendiculares a la superficie, mientras que para cadenas de Co se encuentra paralelo a la superficie. Recientemente, se estudiaron nanohilos de V, Cr, Mn, Fe y Co depositados sobre *Graphyne*, encontrando que el acoplamiento magnético se origina en la competencia entre la interacción directa y la interacción a través del sustrato derivadas del superintercambio. Los nanohilos de Fe y Co exhiben valores altos de MAE así como del momento magnético orbital. Además, los nanohilos de V, Cr, Mn, y Fe exhiben un eje fácil perpendicular a la superficie, mientras que Co, exhibe un plano fácil de magnetización[102]. Lograr sistemas con una gran anisotropía es crucial para estabilizar el orden magnético por ejemplo frente a fluctuaciones térmicas.

Volviendo al sustrato que nos interesa, Hirjibehedin et al midieron [24] y calcularon, así como Shick et al [134] y Barral et al [135], la MAE de átomos 3d aislados, depositados sobre átomos de Cu del sustrato $Cu_2N/Cu(001)$. Ha habido también unos pocos trabajos recientes en los que se vincula variaciones en la anisotropía magnética con mo-

dificaciones en el acoplamiento de intercambio y de cómo esta propiedad, usualmente determinada por la estructura local alrededor de cada espín, puede ser controlada variando el entorno electrónico. Entre ellos se encuentra el trabajo de Oberg et al que miden variaciones en la anisotropía magnética de átomos de Co depositado sobre distintas zonas de islas de Cu2N sobre Cu(001) [136] y el de J.Niklas et al [107].

Los distintos arreglos para las cadenas de átomo $3d$, cuyas interacciones magnéticas en función de geometría de adsorción y ocupación del nivel d abordamos en esta tesis, son sistemas ideales para poner de manifiesto la influencia que el tipo de acoplamiento magnético tiene sobre la MAE, influencia que puede tener gravitación para el diseño y control de los momentos magnéticos de dispositivos nanoscópicos.

En este capítulo reportamos los resultados obtenidos a partir del cálculo de la energía de anisotropía (MAE) de las cadenas MT en función de la geometría de depósito y llenado del nivel d.

5.2. Anisotropía magnetocristalina: dependencia con la dimensionalidad y el entorno atómico.

Para realizar los cálculos de anisotropía magnética usamos para el potencial de intercambio y correlación la aproximación GGA[2]. Tuvimos en cuenta la localización de los orbitales d, tanto en los átomos aislados como en los átomos de las cadenas, incluyendo un término de tipo Hubbard para estos orbitales (GGA+U), como se realizó en el capítulo 3. Los valores para el parámetro de Coulomb intra-atómico U utilizado fueron: 5eV para Mn y Cr , 2 eV en el caso del Fe y Co [3]. Calculamos la energía de anisotropía magnética de sistemas en las geometrías *s1*, *s2*, *s4*, considerando el acoplamiento espín-órbita. Debido a los valores pequeños para la diferencia de energía entre distintas direcciones, realizamos los cálculos con una precisión en energía de 10^{-4} Ry. Nos aseguramos la convergencia de la energía, realizando cálculos con 200, 600 y 800 puntos **k**, y

$R_{MT}K_{max}$ = 7 y 8 respectivamente. Los cálculos se realizaron para cadenas de Cr, Mn y Fe en las geometrías mencionadas. Para cadenas de átomos de Co, se realizaron cálculos para la configuración *s1* y para la impureza de Co.

La impurezas de MT se considera depositada sobre un átomo de Cu del sustrato Cu_2N/Cu(001), ver Fig. 5.1.

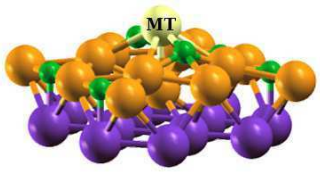


Figura 5.1: estructuras ya relajadas para impureza de Fe. Los átomos de N y metal de transición están representados en verde y amarillo respectivamente. Para una mejor visualización de la reconstrucción atómica, mostramos en naranja los atomos de Cu de la monocapa de Cu_2N y en violeta los Cu que corresponden a la primer capa de Cu(001).

Obtenemos las energías de anisotropía magnética (MAE) como la diferencia entre energías totales E_{Tot} calculadas elegiendo distintos ejes de magnetización. Para las cadenas depositadas, elegimos tres direcciones inequivalentes de magnetización. Una dirección paralela al eje de la cadena $E_{Tot}(\|)$, otra de las direcciones es sobre la superficie y perpendicular al eje de las cadenas $E_{Tot}(\perp)$ y por último la dirección perpendicular a la superficie $E_{Tot}(z)$. De esta manera, definimos

$$\text{MAE}_{\perp} = E_{Tot}(\perp) - E_{Tot}(z) \quad \text{y} \quad \text{MAE}_{\|} = E_{Tot}(\|) - E_{Tot}(z)$$

En la tabla 5.1 presentamos los valores de MAE obtenidos para las cadenas depositadas.

Cuadro 5.1: MAE correspondiente a la cadena para los tres sistemas *s1*, *s2* y *s4*. Los valores de MAE están dados en meV.

Cr	*s1*	*s2*	*s4*
$MAE_{\perp}$	-0.98	1.43	1.59
$MAE_{\parallel}$	-0.57	-0.31	-0.38

Mn	*s1*	*s2*	*s4*
$MAE_{\perp}$	0.38	0.7	0.14
$MAE_{\parallel}$	-1.55	-0.18	1.47

Fe	*s1*	*s2*	*s4*
$MAE_{\perp}$	1.1	-2.71	6.24
$MAE_{\parallel}$	-3.88	4.92	3.61

Co	*s1*	*s2*	*s4*
$MAE_{\perp}$	-3.16	—	—
$MAE_{\parallel}$	-3.01	—	—

Del análisis de estos datos, observamos que cadenas de átomos de Cr tienen el eje de magnetización fácil paralelo a la dirección de las cadenas para las configuraciones *s2* y *s4*, mientras que en la configuración *s1* este eje se encuentra perpendicular a las cadenas, presentando además un eje difícil perpendicular a la superficie. Para cadenas de Mn, los ejes de magnetización fácil se encuentran, en la configuración *s1* y *s2* ,paralelos a la dirección de las cadenas, mientras que en *s4* se encuentra perpendicular a la superficie. Las cadenas de Fe depositadas presentan el eje de magnetización fácil en la geometría *s1* en la dirección paralela a las cadenas en concordancia con lo reportado en [107], en la *s2* lo encontramos paralelo a la superficie y perpendicular a la dirección de las cadenas, y en *s4* lo hallamos perpendicular a la superficie. Finalmente, las cadenas de Co en la configuración *s1*, presentan un plano fácil xy y un eje de magnetización difícil en la dirección perpendicular a la superficie. En la tabla 5.2, presentamos un resumen de las direcciones de los ejes fáciles obtenidos.

Para un mayor análisis calculamos la MAE para cadenas aisladas de Cr, Mn y Fe a la distancia de nuestros sistemas. Obtuvimos valores de -0.55 meV, -0.015 meV y -26 meV, respectivamente. En los tres casos, el eje de magnetización fácil se encuentra en la dirección de cadenas, tal cual se reporta en la literatura [14]. Esto nos permite concluir que el sustrato cambia el eje de magnetización en cadenas de Cr si se las depositada según la configuración *s1*. Para cadenas de Mn, el sustrato modifica la dirección de la anisotropía si las cadenas se encuentran en la geometría *s4*. Al mirar la tabla 5.2, vemos

Cuadro 5.2: Ejes fáciles de cadenas depositadas según la geometría de deposito. Nos referimos a $\parallel$ y $\perp$ a las direcciones paralela y perpendicular a la cadena pero en el plano. Denotamos con z cuando la dirección resulta perpendicular a la superficie. En el caso de cadenas de Co, el eje fácil se encuentra en un plano al que llamamos xy.

MT	*s1*	*s2*	*s4*
Cr	$\perp$	$\parallel$	$\parallel$
Mn	$\parallel$	$\parallel$	z
Fe	$\parallel$	$\perp$	z
Co	xy	—	—

que el sustrato modifica el eje de magnetización fácil para cadenas de Fe, si éstas se encuentran construídas según *s2* y *s3*.

En el caso de impurezas de MT, para obtener la energía de anisotropía definimos nuevamente tres direcciones inequivalentes de magnetización. Llamamos (1) a la dirección paralela a la superficie a lo largo de los átomos de N primeros vecinos a la impureza, (2) a la dirección sobre la superficie y perpendicular a (1) y por último consideramos la dirección perpendicular a la superficie que llamamos (z).

$$\text{MAE}_1 = E_{Tot}(1) - E_{Tot}(z) \quad \text{y} \quad \text{MAE}_2 = E_{Tot}(2) - E_{Tot}(z)$$

En la tabla 5.3 presentamos los valores obtenidos para la energía de anisotropía de las impurezas de Cr, Mn, Fe y Co.

Cuadro 5.3: Valor de MAE para impurezas de átomos de Cr, Mn, Fe y Co. Los valores de MAE están meV/átomo.

MT	Cr	Mn	Fe	Co
MAE_1	0.16	0.25	-0.97	-0.08
MAE_2	-0.29	-0.16	0.74	1.78

En el caso de la impurezas concluimos que el eje de magnetización fácil para Cr y

Mn no se encuentra en la la dirección de los N, mientras que para Fe y Co el eje fácil de magnetización se encuentra sobre el plano y paralelo a la dirección de los N primeros vecinos.

Cuadro 5.4: Resumen de los ejes faciles obtenidos para las impurezas de MT. Nos referimos a $\|_N$ y $\perp_N$ a las direcciones paralela y perpendicular a la cadena de N, pero en el mismo plano.

impureza	Cr	Mn	Fe	Co
	$\perp_N$	$\perp_N$	$\|_N$	$\|_N$

A lo largo de estos últimos años, varios trabajos teóricos y experimentales se han reportado sobre impurezas de MT depositadas sobre Cu2N/Cu(001)[24, 134, 135, 137, 138]. Nuestros resultados para las impurezas de Mn, Fe y Co depositadas sobre una monocapa de Cu_2N crecida sobre Cu(001) están en concordacia con todos ellos. No hemos encontrado resultados reportados sobre impurezas de átomos de Cr.

En la tabla 5.5 mostramos los momentos magnéticos de espín y orbital para los diferentes ejes de magnetización, para cada uno de los MT según las diferentes geometrías.

Cuadro 5.5: Momentos magnticos de espín M_s y angular M_L en unidades de μ_B en los distintos ejes de magnetización para cada MT en las distintas geometrías.

s1	Direc. Mag.	Cr	Mn	Fe	Co	*s2*	Direc. Mag.	Cr	Mn	Fe
M_s	$\perp$	2.78	3.71	2.66	1.70	M_s	$\perp$	2.76	3.76	2.89
M_L	$\perp$	-0.05	0.01	0.03	0.11	M_L	$\perp$	-0.02	0.00	0.12
M_s	$\parallel$	2.78	3.71	2.66	1.71	M_s	$\parallel$	2.76	3.76	2.89
M_L	$\parallel$	-0.03	0.00	0.12	0.13	M_L	$\parallel$	-0.04	-0.01	0.02
M_s	z	2.78	3.71	2.66	1.71	M_s	z	2.76	3.76	2.89
M_L	z	-0.04	0.01	0.03	0.15	M_L	z	-0.03	-0.01	0.01

s4	Direc. Mag.	Cr	Mn	Fe	impu-reza	Direc. Mag.	Cr	Mn	Fe	Co
M_s	$\perp$	2.78	3.71	2.97	M_s	1	3.00	3.87	2.93	1.97
M_L	$\perp$	-0.04	-0.01	0.05	M_L	1	-0.05	-0.01	0.01	0.01
M_s	$\parallel$	2.79	3.71	2.98	M_s	2	3.00	3.87	2.93	1.97
M_L	$\parallel$	-0.04	0.00	0.07	M_L	2	-0.02	-0.01	0.11	0.15
M_s	z	2.78	3.71	2.98	M_s	z	3.00	3.87	2.93	1.97
M_L	z	-0.04	-0.01	0.13	M_L	z	-0.03	-0.01	0.05	0.13

La rotación del eje de magnetización prácticamente no produce ninguna anisotropía en M_s, en cambio M_L presenta anisotropía teniendo el mayor valor en la dirección del eje o plano fácil. Los valores de MAE obtenidos, se encuentran dentro del rango de valores que figuran en la literatura para nanoestructuras de MT, depositadas sobres distintos sustrato[70, 102, 130, 134, 135]. En especial, nuestros valores coinciden para las impurezas de Mn y Fe depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$ con los valores y ejes obtenidos experimentalmente [24], como ya mencionamos.

De la comparación entre las diferentes configuraciones y las impurezas, vemos que la anisotropía en átomos de Cr, Mn y Fe en la geometría *s2* se comporta de manera similar

a las impurezas de dichos átomos. Cadenas de Cr y Mn, tienen el eje fácil paralelo a las cadenas (es decir, perpendicular a los N primeros vecinos), mientras que cadenas de átomos de Fe tienen el eje fácil en la dirección perpendicular a la cadena (o sea, paralelo a los N), al igual que las impurezas que como vemos de la tabla 5.4, Cr y Mn tienen el eje fácil perpendicular a los N y, Fe y Co paralelo a los N. Esto, creemos se debe, a que los átomos de cadenas depositadas según la configuración *s2*, presentan el mismo entorno local que las impurezas sobre $Cu_2N/Cu(001)$.

La orientación de la magnetización en cadenas de Cr, Mn, Fe y Co depositadas sobre $Cu_2N/Cu(001)$, no sólo depende del llenado de los orbitales de tipo d, sino que además depende sensiblemente de los sitios de depósito de las cadenas. Estos resultados ponen de manifiesto el rol crucial que juega el sustrato y el sitio de depósito, el entorno electrónico y las relajaciones estructurales sobre la anisotropía magnetocristalina.

Finalmente podemos decir que el tipo de interacción de intercambio presente afecta a la anisotropía magnética y se la puede usar para ”tunear” esta última.

Capítulo 6

Aún en progreso...

6.1. Dependencia de la interacción magnética con el ancho de la capa aislante

Reportamos brevemente resultados preliminares de cáculos hechos para determinar el efecto que tendría una capa aislante más gruesa separando las cadenas MT del sustrato de Cu(001).

Ya hemos visto que una única monocapa de Cu_2N sobre Cu(001) no ofrece un desacople electrónico total de las nanoestructuras con respecto al sustrato metálico. La mayor parte del trabajo expuesto en esta Tesis es una manifestación de que el desacople no es total cuando se tiene una monocapa de Cu_2N entre las cadenas y el sustrato, dado que hemos visto que el sustrato interviene en la determinación de la estructura magnética de las cadenas depositadas vía distintos mecanismos, en las distintas situaciones estudiadas. Esto ya fue puesto de manifiesto por experimentos en los cuales se midió la vida media de los estados de espín, que muestran que la interacción con el metal del sustrato conduce precisamente a una relajación de espín demasiado rápida para ad-atómos depositados sobre Cu_2N/Cu(001) [139].

Raghani Pushpa *et. al.* mostraron recientemente que una bicapa de Cu_2N sobre Cu(001)

es termodinámicamente estable y parece tener características aislantes mejores que una única monocapa [140]. Calculamos el efecto de esta bicapa en la interacción y estado fundamental magnético de cadenas de MT depositadas en la geometría *s1*.

6.1.1. Resultados y discusión

Para simular los sistemas consideramos, nuevamente, superceldas que se repiten periódicamente, formadas por tres capas atómicas de Cu(001) rodeadas a ambos lados por una bicapa de Cu_2N, sustrato que denotamos como BI. También consideramos el caso de una tricapa de Cu_3N(001) terminada en Cu_2N y depositada sobre Cu(001). A este último sustrato lo denominamos TR. La configuración de depósito de las cadenas es en ambos casos la que llamamos previamente *s1*, o sea que los átomos de las cadenas de MT se adsorben sobre átomos de Cu de la capa aislante.

En la Fig. 6.1 presentamos en forma esquemática en (a) la vista superior del sitio de depósito de las cadenas. La bicapa está construída de tal manera que una segunda capa de Cu_2N se adsorbe con los átomos de N sobre los de Cu de la monocapa de Cu_2N en contacto con Cu(001). En la Fig. 6.1 (b-d), mostramos las tres primeras capas de este sistema.

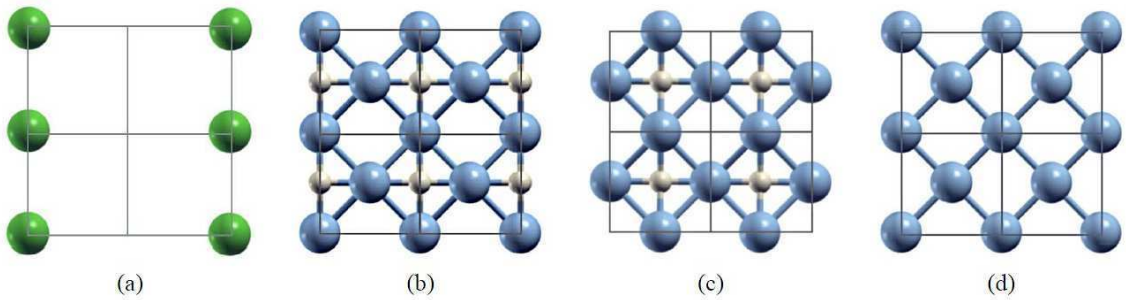


Figura 6.1: Cadenas de MT depositadas sobre una bicapa Cu $_2$N crecida sobre Cu(001). (a) Vista superior de los sitios donde se depositan las cadenas, (b-d) vista superior de las tres primeras capas del sustrato. Los átomos de MT, N y Cu están representados por esferas verdes, grises y azules, respectivamente.

Los resultados que presentamos se refieren a cadenas de Cr, Mn y Fe que son las únicas con las que trabajamos en este caso.

Para los diferentes llenados de la banda $3d$, las posiciones finales luego de la relajación son similares. Los átomos de N más cercanos al MT de las cadenas tienden a desplazarse, alejándose del sustrato y formando al igual que en *s1* cadenas diatómicas MT-N con los átomos de las cadenas depositadas. En la tabla 6.1 presentamos el águlo que forman el MT y N para las cadenas depositadas en la geometría BI según *s1* y lo comparamos con los valores que resultaron para *s1* (sobre Cu_2N/Cu(001)). Recordamos que el signo negativo de algunos de los ángulos, significa que en estos casos los átomos de MT se encuentran por arriba de los átomos de N, con respecto a la superficie.

Cuadro 6.1: ángulo de super-intercambio MT-N-MT para las cadenas depositadas sobre Cu_2N.

Sistema	Cr	Mn	Fe
s1	175.4	-175.8	-171.4
$s1_{BI}$	-158.8	-155.1	170.4

Como vemos en el caso del Cr los N se desplazan hacia arriba, levemente más que en el caso *s1*.

En la Fig. 6.2 mostramos la densidad de carga para ambos sustratos según el plano que contiene a las cadenas, en (a) el sustrato Cu_2N/Cu(001) y en (b) BI/Cu(001).

Los resultados que se muestran son para cadenas de Mn pero no observamos cambios relevantes en la densidad electrónica en cadenas de Cr y Fe.

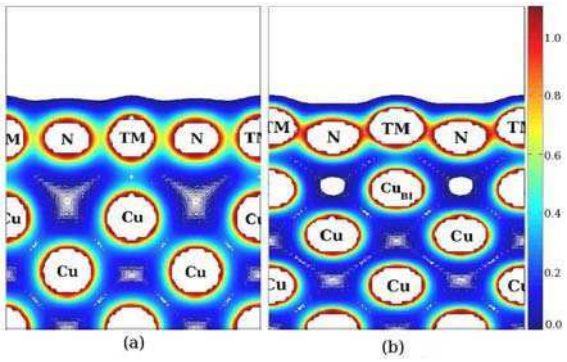


Figura 6.2: Densidad de carga para cadenas de átomos de Mn depositadas sobre (a) Cu_2N/Cu(001) y (b) una bicapa de Cu_2N En ambos casos se muestra en la dirección paralela a las cadenas.

En BI/Cu(001), se forman nuevamente nanoestructuras diatómicas unidimensionales MT-N. Como vemos de la Fig. 6.2 existe una acumulación de carga entre el MT y los N vecinos, al igual que antes.

En Fig. 6.3 mostramos los resultados obtenidos para $\Delta E = AFM - FM$ en este caso.

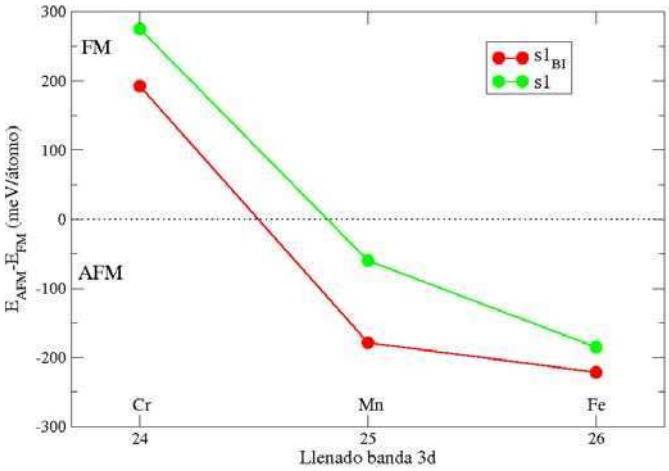


Figura 6.3: Diferencia de energía total entre las configuraciones AFM y FM, ΔE, en función del llenado de la banda *d* para las configuraciones *s1* y $s1_{BI}$.

Observamos que la interacción magnética de las cadenas sobre dos capas de Cu_2N crecidas sobre Cu(001) ($s1_{BI}$) presenta un comportamiento similar al obtenido para las mismas cadenas depositadas sobre una sola monocapa de Cu_2N. La interacción de superintercambio sigue siendo la dominante en este caso, debido a que nuevamente se forman cadenas diatómicas similares a las del caso *s1* estudiado en capítulos anteriores.

Repetimos los cálculos para cadenas de MT depositadas sobre 3 capas Cu_3N (TR) sobre Cu(001).

En la Fig. 6.4 mostramos la densidad de carga en el plano que contiene a una cadena de átomos de Mn depués de la relajación. En este caso no se forman cadenas diatómicas, la estructura fuertemente covalente del sustrato TR impide que los átomos de N de la interfaz se levanten para formar cadenas diatómicas. En este sistema se obtienen cadenas de MT prácticamente aisladas cuya unión con el sustrato aún está pendiente

de estudio. En la Fig.6.5 mostramos resultados para ΔE, que son obviamente distintos que para el resto de los sustratos estudiados hasta ahora. Lo interesante es que una capa gruesa de Cu_3N cambia totalmente el escenario magnético de estos sistemas.

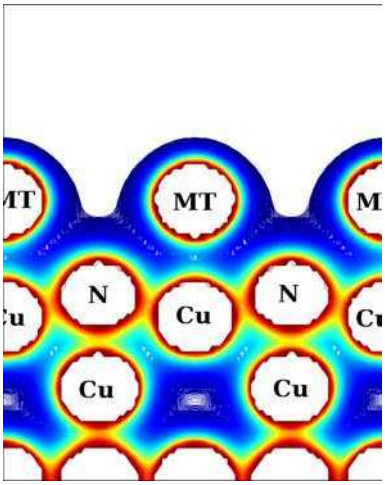


Figura 6.4: Densidad de carga para cadenas de átomos de Mn depositadas sobre TR/Cu(001), en el plano que contiene a las mismas.

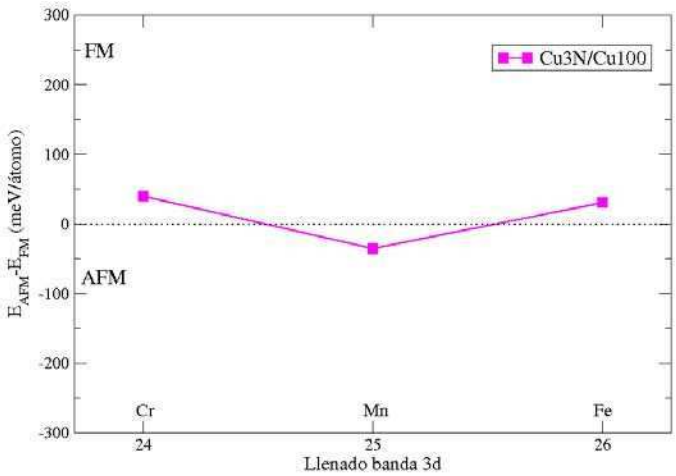


Figura 6.5: Diferencia de energía total entre las configuraciones AFM y FM, ΔE, en función del llenado de la banda d para cadenas de Mt depositadas sobre 3 capas de Cu_3N sobre Cu(001) .

6.2. Configuración *s1*: Dependencia de la interacción magnética con la distancia interatómica

Luego de lo obtenido en la configuración de tipo *s1* al cambiar el ancho de la monocapa aislante, nos surgió como interrogante como se modificarían las características de la interacción magnética de superintercambio si variásemos la concentración de átomos de tipo *sp* (N u O).

En este caso realizamos cálculos considerando cadenas de Cr, Mn y Fe depositadas sobre una monocapa de Cu con co-adsorción de 1/4 de monocapa de N u O. En la Fig. 6.6 presentamos una vista superior de la configuración a la que denominamos *s1*_sp$_{\frac{1}{4}}$. Lo llamamos así porque depositamos a los átomos de las cadenas MT de igual manera que en *s1*, o sea sobre los átomos de Cu separados entre sí por átomos de N u O.

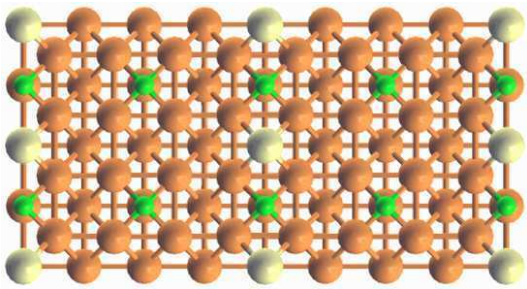


Figura 6.6: Cadenas de MT depositadas sobre una monocapa de Cu_2*sp*. Vista superior del sustrato con un 1/4 de cobertura de átomos *sp*,*s1*$_{\frac{1}{4}}$. Los átomos de MT, N y Cu están representados por esferas amarillo, verde y naranja, respectivamente.

En la tabla 6.2, reportamos los valores de distancia d1 entre el MT y el átomo de tipo *sp* más cercano y la distancia d2 entre MT y el Cu subyacente. Incluimos los valores del ángulo que forman, átomos MT y átomos *sp* para comparar con los ya obtenidos para la monocapa.

Cuadro 6.2: Valores de distancia d1 entre MT-sp y d2 entre MT-Cu. Icluimos valores del ángulo entre el MT y Todos los valores están en Å.

	Cr	Mn	Fe
d1(MT-$N2$)	2.67 (1.80)	2.67(1.80)	2.65(1.81)
d2(MT-Cu$_{abajo}$	2.52 (2.35)	2.49(2.37)	2.42(2.33)
α_{MT-sp}	146(175)	147(176)	149(171)
	Cr	Mn	Fe
d1(MT-$O2$)	2.63 (1.82)	2.61(1.84)	2.60(1.83)
d2(MT-Cu$_{abajo}$	2.56(2.48)	2.51(2.43)	2.43(2.37)
α_{MT-O}	153(166)	156(157)	159(163)

La diferencia de energía $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ para las distintas cadenas depositadas según *s1*$_{\frac{1}{4}}$ se muestra en la Fig. 6.7. Incluimos los resultados obtenidos para el caso *s1* (monocapa de Cu_2N o Cu_2O).

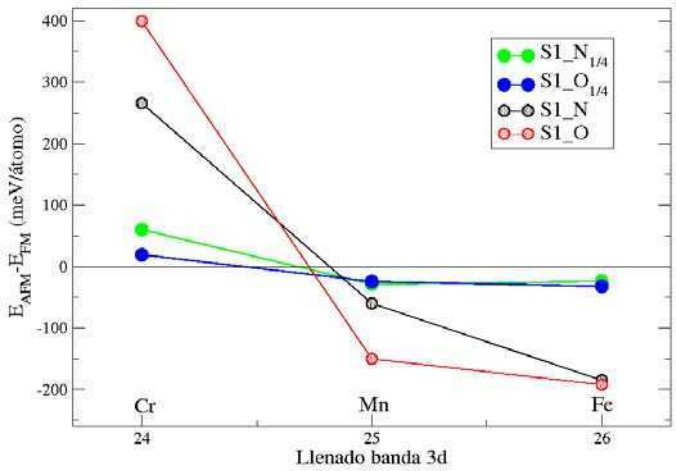


Figura 6.7: Diferencia de energía total entre las configuraciones AFM y FM, ΔE, en función del llenado de la banda d .

Vemos que, como es esperable para cadenas diatómicas, la interacción magnética mantiene las tendencias observadas en *s1* en función del llenado d, pero con una intensidad de superintercambio menor debido a una distancia interatómica más grande.

Capítulo 7

Conclusión final

En esta Tesis hemos estudiado las características magnéticas de cadenas de metales de transición $3d$ adsorbidas sobre Cu(001) del cual están desacopladas por una capa ultradelgada de un material aislante. En nuestro caso este film delgado, Cu_2N, cuya función es desacoplar electrónicamente a las nanoestructuras del sustrato metálico, es a su vez responsable de que surja una rica variedad de configuraciones de depósito para las cadenas.

La presencia de las cadenas depositadas da a su vez lugar a modificaciones importantes en la estructura atómica de la superficie, para todos los casos considerados. Encontramos que las cadenas de átomos $3d$ se unen al sustrato en forma metálica o covalente, dependiendo de sobre qué sitio del sustrato depositamos los átomos de la nanoestructura. El tipo de unión entre átomos de las nanoestructuras también depende de los sitios de adsorción. La dependencia con el entorno local afecta las propiedades magnéticas, en particular determina el mecanismo de interacción de intercambio y la anisotropía magnetocristalina. Dado el tipo de interacción, es fundamentalmente el llenado de los orbitales d el que determina el estado fundamental magnético.

Consideramos cuatro geometrías de adsorción para cadenas de Cr, Mn, Fe y Co depositadas sobre una monocapa de Cu_2N crecida sobre Cu(001), obteniendo que el estado

fundamental magnético para un mismo MT puede tener orden AFM o FM dependiendo de donde se depositen las cadenas.

Habiendo concluido el estudio sistemático de los distintos estados fundamentales, establecimos la naturaleza de los mecanismos de intercambio responsables del orden magnético de largo alcance en cada caso. En la configuración *s1* mostramos que predomina la interacción de tipo superintercambio, en *s2* y *s4* la interacción directa entre átomos de MT de las cadenas, mientras que en la geometría *s3* una interacción de tipo RKKY es quien determina el acoplamiento magnético dentro de las cadenas. La inclusión de un término de Hubbard en nuestros sistemas, no modifica el estado fundamental magnético en ninguno de los sistemas.

Debido a la importancia que la interacción sp-d tiene en la determinación de la interaccion magnética en los sistemas con geometría *s1* presentamos un modelo sencillo de superintercambio que permitió dar cuenta de la preeminencia de este mecanismo de intercambio en estas nanoestructuras. Mostramos que en esta geometría las cadenas se comportan como si fueran cadenas diatómicas aisladas compuestas de metal de transición y oxígeno. El modelo sencillo que planteamos, que considera sólo tres bandas, refleja la física subyacente y mapea adecuadamente los resultados obtenidos de cálculos *ab initio*.

Por otro lado pusimos de manifiesto la influencia de la estructura electrónica circundante sobre la anisotropía magnética en los distintos tipos de geometrías de depósito, obteniendo resultados que son coherentes con resultados obtenidos para impurezas tanto por nosotros como por otros grupos. Mostramos que se puede controlar la anisotropía magnética controlando la geometría de depósito.

Finalmente, mostramos que en el caso de la geometría *s1* (cadenas diatómicas) el ancho del film aislante sobre el cual se depositan las cadenas puede modificar el tipo de interacción y el estado fundamental magnético.

Concluímos diciendo que este es un tema amplio y quedan muchos interrogantes por despejar aún, pero consideramos que hemos hecho un aporte para la comprensión

de la fenomenología asociada con nanoestructuras del tipo de las que hoy son objeto de manipulación atómica en laboratorios que persiguen lograr el control de variables mensurables en estas escalas.

Lista de Publicaciones

1. **"Magnetic exchange coupling in 3d-transition-metal atomic chains adsorbed on Cu_2N/Cu(001)"**. M. C. Urdaniz, M. A. Barral, and A. M. Llois, Phys. Rev. B, 86, 245416, publicado el 17 de diciembre de 2012.

2. **"Substrate effect on the ground state magnetic configuration of 3d transition metal chains".** M. C. Urdaniz, M. A. Barral, and A. M. Llois,Physica B404, 2822 (2009).

3. **"Magnetic interaction in diatomic chains sp-d : superexchange model".** M. C. Urdaniz, M. A. Barral, A. M. Llois y A. Saúl, en producción.

Agradecimientos

Quisiera agradecer profundamente a las siguientes personas que de una u otra manera ayudaron a que esta tesis se lleve a cabo:

En primer lugar quiero agradecer a Ana María por su dedicación y constante e incondicional apoyo a lo largo de estos 5 años. Brindándome su calidad académica y calidez humana. Por mejorar mi calidad profesional enseñandome en cada situación a investigar mejor. Por su inagotable y contagioso entusiasmo para hacer física, aún cuando las circunstancias fueron adversas. A Andrea por el tiempo invertido y su co-dirección.

Al grupo de Materia Condensada del C.A.C por su compañerismo y por brindarme un espacio de trabajo, en especial a Mariana, Ruben, Griselda Quique, Horacio y Joaquín.

A Laura Steren por todo lo enseñado, por ayudarme con la física experimental, los mates y charlas compartidas.

A Valeria y Solange por las charlas, los consejos, las risas y las lagrimas compartidas, y sobre todo, por las infinitas veces que me ayudaron con mis dudas de física y de la vida, siempre con una sonrisa y en pos de mi bienestar.

A Cinthia Ramos por su calidez humana, por darme la oportunidad de estar en el comité organizador de la "ENA school", por sus enseñanzas y apoyo brindado.

A Andrés Saúl, por lo enseñado, por las discusiones de física, por las risas y el entusiasmo. Por la claridad de sus ideas y por mostrarme que no necesariamente compren-

der un fenómeno físico tiene que ser algo muy difícil de entender y transmitir. Por el asado de pescado, y los postres cedidos.

A Darío por su inagotable paciencia y por solucionar cada uno de los problemas bizarros de mi computadora.

A MINCyT, - Proyecto PRH 2007 Nº 74 . Escuela de Posgrado en Nanociencia y Nanotecnología, por permitirme realizar una estadía en el exterior que enriquecieron mis concimientos y me permitieron trabajar con el Dr. Andrés Saúl.

A la Dr. Lía Pietrasanta, por su brillante gestión en Proyecto PRH 2007 Nº 74. Por todo lo escuchado y todo lo enseñado.

A Marta Pedernera, por su paciencia y por las infinitas ayudas. Por soportar mis desprolijidades con la burocracia.

A mis compañeros de oficina por tolerar mis cambios de humor, mis cantos, y mis intransigencias. En especial a Sebas y Mariano por enseñarme el camino de la luz.

A María, Gustavo, Pablo, Pancho, Diego, Francisco por su compañerismo.

A Néstor, por su apoyo incondicional brindandome todo su amor y paciencia aún en tiempos en donde quedarse a mi lado era díficil. Por elegirme, por los viajes compartidos, por darme paz, en fin, por compartir la vida y por estar siempre. Nunca lo olvides: siempre tendremos Berlin.

A Cata, por no dejarme bajar los brazos nunca, por motivarme siempre, por estar al pie del cañon y ayudarme con la odiosa burocracia. Por los mates y el budín de algarrobo. Por la cumbia y la alegría.

A Javier, Cata y Curcio, por elegirme a lo largo de estos casi 10 años, por aguantar mis quejas, mi autismo y compartir mis alegrías y mis lagrimas. Soy sumamente privilegiada al tenerlos de mi lado. Gracias ñoñis por estar siempre.

A Silvia Brewda, por ser mi maestra en el arte. Por sacar lo mejor de mi y darme la posibilidad de volver al espacio que tanto me da. Por enseñarme el camino para reen-

contrame conmigo misma, a lidiar con mis frustraciones, a plasmar sobre el papel todo lo que simplemente fluía. Gracias por tu inmensa generosidad.

A Chiara por enseñarme el camino de la budeidad. A todos mis camaradas por alentar mi eterno espíritu de búsqueda.

A Liliana, Martín y Guille por confiar en mi.

A mamá y papá por su incondicional y desinteresado amor. Por aceptar mis decisiones, por enseñarme a pensar libremente, por las discusiones y por ese esfuerzo constante que nunca se tomó feriados para ayudarme a que fuese felíz.

A Alicia por el amor de siempre y su apoyo constante. Por malcriarme y por ser mi segunda mamá.

A Aida por su cariño, sus cenas y las charlas compartidas.

A Yami, por ser mi yin o yang dependiendo de la circunstancia, por las incontables veces que ofició de traductora. Por ser mi cable a tierra y por darme la certeza de que nunca voy a estar sola. A Pato por hacerla menos caprichosa y sobre todo por darme la oportunidad de ser tía. Francesca no veo la hora de tenerte entre mis brazos y darte todo mi amor y cuidado.

A Verónica, Dafne, Marisol, Julia, Alfonsis, Pochi, las chicas del taller, la gente de Soldati, Gigli, y Rama. A los chicos del Starbucks, por la buena vibra transmitida todas las mañanas y por el café, combustible indispensable para terminar está Tesis.

A los que ya no están, pero viven en mi corazón y desde algún lugar me acompañan.

Bibliografía

[1] M. N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1899).

[2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).

[3] A. Auyela, H. Rabiger, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **66**, 035417 (2003).

[4] P. Gambardella et al, Nature (London) 416, 301 (2002).

[5] C.F. Hirjibejedin et al, Science 312, 1201 (2006)

[6] M.R.Calvo et al, Nature (London) 458, 1150 (2009)

[7] D. Serrate et al, Nature Nanotechnology 5, 350 (2010)

[8] K. von Bergmann, S. Blügel, and R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. **96**, 167203 (2006).

[9] D. Spišák and J. Hafner, Phys. Rev. B **70**,014430 (2004).

[10] Y.Mokrousov. G.Bihlmayer, S.Bluegel and S.Heinze, Phys Rev B **75**, 104413 (2007).

[11] J. C. Tung, Y. K. Wang and G. Y. Guo, J. Phys. D Appl. Phys. **44**, 205003, (2011).

[12] A.B. Shick, F. Maca, and P.M. Oppeneer Phys. Rev. B **69**, 212410 (2004).

[13] A. Bala, T. Nautiyal and K. S. Kim, Phys. Rev **74**, 174429 (2006).

[14] J. C. Tung and G. Y. Guo, Phys. Rev. B **76**, 094413 (2007).

[15] A. Smogunov, A.D.Corso and E. Tosatti Nature Nanotechnology 3, 22 (2008).

[16] Y.Mokrousov et al, Phys Rev Lett 96, 147201 (2006).

[17] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance (Springer, Berlin and New York, 1996).

[18] D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin, B. W. Chui, Nature 430, 329 (2004).

[19] J. R. Maze et al., Nature 455, 644 (2008).

[20] G. Balasubramanian et al., Nature 455, 648 (2008).

[21] M. Bode et al., Nature 447, 190 (2007).

[22] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, D. M. Eigler, Science 306, 466 (2004).

[23] N. Tsukahara et al., Phys. Rev. Lett. 102, 167203 (2009).

[24] C. F. Hirjibehedin et al., Science 317, 1199 (2007).

[25] X. Chen et al., Phys. Rev. Lett. 101, 197208 (2008).

[26] J.W. Lau and J. M. Shaw, J. Phys. D Appl. Phys. **44**, 303001 (2011).

[27] S. Loth et al., Science **329** , 1628 (2010).

[28] R. Wiesendanger, Rev. Mod. Phys. 81, 1495 (2009).

[29] S. Loth et al., Nat. Phys. 6, 340 (2010).

[30] R. Wiesendanger, H-J. G*ü*therodt, G. G*ü*therodt, R.J. Gambino and R. Ruff, Phys. rev. Lett **65**, 247 (1990).

[31] J. V. Barth, G. Constantini and K. Kern, Nature **437**, 671 (2005).

[32] M.A. Barral, R. Weht, G. Lozano and A.M. Llois, Physica B **398**, 369 (2007).

[33] S. Loth, S. Bauman, C. P. Lutz, D.M. Eigler and A. J. Heinrich, Science **335**, 196 (2012).

[34] Ashcroft, Mermin. Solid State Physics, Brooks Cole (1976).

[35] N. Argaman,and G. Makov, American Journal of Physics,**68**, (2000).

[36] Bihlmayer, G. (2005). Reduced dimensions: magnetic anisotropy. Magnetism Goes Nano, Matter and Materials **26**, Schriften des FZ-Jülich Forschungszentrum J¨ulich GmbH: Jülich, pp.C21C24.

[37] Şaşioğlu, E., Sandratskii, L.M. and Bruno, Journal of Applied Physics, **98**, 063523/1063523/6, (2005).

[38] Antropov, V.P., Katsnelson, M.I., Harmon, B.N., et al. Physical Review B, /textbf54, 10191035, (1996).

[39] .PP. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001.ISBN 3-9501031-1-2.

[40] H. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**,864 (1964).

[41] J.P. Perdew y Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13 244 (1992).

[42] J.P. Perdew, S. Kurth, J. Zupan, and Blaha, Phys. Rev. Lett. **82**, 2544 (2000).

[43] Singh, D.J. and Ashkenazi, J., Magnetism with generalizedgradient-approximation density functionals. Phys. Rev.B, **46**, 1157011577 (1992).

[44] Asada, T. and Terakura, K., Phys. Rev. B, **46**, 1359913602 (1992)

[45] J. P. Perdew , S. Kurth, J. Zupan, and P. Blaha Phys. Rev. Lett., **82**,2544 (2000).

[46] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. **51**, 846 (1972).

[47] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN2K, Vienna University of Technology, Vienna 2000. Improved and updated Unix ver W.R.Lsion of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. **59**,399 (1990).

[48] J. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).

[49] D. J. Singh, *Planes waves, pseudopotenctials and the LAPW method*, Kuwler Academic Publishers, Boston, 1994.

[50] E. Sjöstedt, et al., Solid State Commun. **114**, 15 (2000).

[51] J. P. Declaux Comp. Phys. Comm., vol. 1, p. 216, 1969.

[52] D. Koelling and B. N. Harmon J. Phys. C: Sol. St. Phys., vol. 10, p. 3107, 1977.

[53] J. P. Perdew , S. Burke, and M. Ernzerhof Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[54] J. P. Perdew and Y. Wang Physical Review B, vol. 45, p. 13244, 1992.

[55] G. W. Pratt Physical Review, vol. 88, p. 1217, 1952.

[56] D. Singh, H. Krakauer, and C.-S. Wang Physical Review B, vol. 34, p. 8391, 1986.

[57] C.-L. Fu and K. -M. Mo Phys. Rev. B **28**, 5480 (1983).

[58] M.Methfessel and A. T. Paxton Phys. Rev. B **240**, 3616 (1989).

[59] P. E Blachl, O. Jepsen, and O. K. Andersen Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).

[60] V. L. Vildosola, Estudio del magnetismo en compuestos de Ce y metales de transición 4d . Tesis de licenciatura en Ciencias Físicas, UBA, 1998.

[61] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein J. Phys.:Condens. Matter, vol. 9, p. 767, 1997.

[62] M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994).

[63] V. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen Phys. Rev. B.**44** 943 (1991).

[64] J. P. Perdew and Zunger Phys. Rev. B **23** 5048 (1980).

[65] K. Terakura et al. Phys. Rev. B **30** 4734 (1984).

[66] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czy»yk, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **48** 16929 (1993).

[67] O. Bengone et al. Phys. Rev. B **62** 16392 (2000).

[68] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett. Phys. Rev. B **60** 10763 (1999).

[69] X.Y. Cui, A. Soona, A.E. Phillips, R.K. Zheng, Z.W. Liu, B. Delley, S.P. Ringer and C. Stampfl Journal of Magnetism and Magnetic Materials **324**, 31383143 (2012).

[70] J. C Tung and G. Y. Guo, Phys. Rev. B, **76**, 094413 (2007).

[71] Mahdi Sargolzaei and S. Samaneh Ataee, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 125301 (2011).

[72] H. Shi and Y. Duan, Nanoscale Res. Lett. **4**, 480484 (2009)

[73] M. Sargolzaei and F. Gudarzi, Journal of Applied Physics **110**, 064303 (2011).

[74] C. Ataca, S. Cahangirov, E. Durgun, Y.-R. Jang and S. Ciraci, Phys. Rev. B **77**, 214413 (2008).

[75] T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein, and M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **84**, 235110 (2011).

[76] 'Cadenas de espínes 3d sobre nitruro de cobre: Orden magnético".

[77] P. Blaha, J. Redinger, K. Schwarz, Phys. Rev. B **31**,2316 (1985).

[78] W.R.L Lambrecht, Phys. Rev. B **62**, 13538 (2000).

[79] N.Takeuchi, Phys. Rev. B **65**, 045204 (2002).

[80] JCPDS-ICSS, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.

[81] U. Hahn, W. Weber, Phys. Rev. B **53**, 12684 (1996).

[82] M. Asano, K. Umeda, A. tasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1985 (1990).

[83] L.J. Maya, Vac. Sci. Technol. **11**, 603 (1993).

[84] T. Maruyama, T. Morishita, Appl. Phys. Lett. **69**,890 (1996).

[85] R. Cremer,M.Witthaut, D. Neuschutz, C.Trappe, M. Laurenzis, O.Winkle, H. Kurz, Mikro. Acta 133 (2000) 299.

[86] D.M. Borsa, S. Grachev, C. Presura, D.O. Boerma, Appl. Phys. Lett. **80**, 1823, (2002).

[87] F. Fendrych, L. Soukup, L. Jastrabik, M. Sicha, Z. Hubicka, D. Chvostova, A. Tarasenko, V. Studnicka, T. Wagner, Diamond Relat. Mater. **8**, 1715 (1999)

[88] S. Ghosh, F. Singh, D. Choudhary, D.K. Avasthi, V. Ganesan, P. Shah, A. Gupta, Surf. Coat. Technol. 142?144, 1034 (2001).

[89] D. Poelman, P.F. Smet, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 1850?1857.

[90] F.M. Leibsle, C.F.J. Flipse, and A.W. Robinson, Phys. Rev. B **47**, 15865 (1993).

[91] T. Nautiyal, T.H. Rho, and K. S. Kim, Phys. Rev. B **69**, 193404 (2004).

[92] S.R. Bahn and K. W. Jacobsen, Phys. rev. Letl. **87**, 266101 (2001).

[93] J. Hong and R. Q. Wu, Phys. Rev. B **67**, 020406, (2003).

[94] G. Autes, C. Barreteau, D. Spanjaard and M.-C. Desjonqueres, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 6785 (2006).

[95] S. A. Wolf, Science **294**, 1488-1495 (2001).

[96] V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **91**, 096801 (2003).

[97] V. I. Anisimov, Jan Zaanen, and Ole K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).

[98] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **50**, 16861 (1994).

[99] V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, N. Hamada, and K. Terakura, Phys. Rev. B **54**, 4387 (1996).

[100] W. E. Pickett, S. C. Erwin, and E. C. Ethridge, Phys. Rev. B **58**, 1201 (1998).

[101] M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **80**, 4305 (1998).

[102] Junjie He,Pan Zhou, N. Jiao,S. Y. Ma,K. W. Zhang,R. Z. Wang and L. Z. Sun. Sci. Rep. **4** (2014) .

[103] M. Wierzbowska, A. Delin and R. Tosatti, Phys. Rev. B. **72**, 035439 (2005).

[104] S. Tongay, R. T. Senger, S. Dag, and S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. **93**, 136404 (2004).

[105] Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rep.**377**, 81 (2003).

[106] K. Nakamura, R. Arita y H. Ikeda, Phys. Rev. B **83**, 144512 (2011).

[107] W. Niklas, A. Wadehra, and J. Wilkins, Journal of Applied Phys **110**, 123915 (2011).

[108] B. Dupé et al, ArXiv 1309.6312 (2013).

[109] ”Springer Handbook of Nanotechnology”, Bharat Bhushan, Springer (2010).

[110] B. bryant, A. Spinelli, J. J. T. Wagenaar, M. Gerrits, and A. F. Otte, Phys. Rev Lett. **111**, 127203 (2013).

[111] R. Pushpa, J. Cruz, and Barbara Jones, Phys. Rev.B **84**, 075422 (2011).

[112] Y. Lin and B. A. Jones, Phys. Rev. B **83**, 014413 (2011).

[113] L. Scopel, P. Venezuela, and R. B. Muniz, Phys. Rev. B **79**, 132403 (2009).

[114] A. Khajatoorians, J. Wielse, B. Chilian, S. Louis, S. Blugel, and R. Wiensendanger, Nature Phys.**8**, 497 (2012).

[115] M. C. Urdaniz, M. A. Barral, and A. M. Llois, Phys. Rev. B, **86**, 245416 (2012).

[116] M. C. Urdaniz, M. A. Barral, and A. M. Llois,Physica B **404**, 2822 (2009).

[117] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5467(R) (1995).

[118] X. Duan, O. Warschkow, A. Soon, B. Delley, and C. Stampfl, Rev. B **81**, 075430 (2010)

[119] Slater and Koster, Physical Review, **94**, N 6 (1954)

[120] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard, "*Concepts in Surface Physics*" Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Alemania (1998)

[121] K.I. Kugel and D. I. Khomskiĭ, Sov. Phys. Usp. **25**, 4 (1982)

[122] "Magnetic interaction in diatomic chains sp-d : superexchange model". M. C. Urdaniz, M. A. Barral, A. M. Llois y A. Saúl, en producción.

[123] ©Hitachi Data Systems Corporation 2014.

[124] ©2014 Seagate Technology LLC.

[125] J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **52**, 1178, (1937).

[126] L. Néel, J. Phys. Rad. **15**, 225 (1954).

[127] U. Gradmann, J. M*ü*ller, Physica Status solidi (b), **27**, 313?324, (1968)

[128] J. G. Gay y R. Richter, Phys. Rev. Lett. **56**, 2728, (1986).

[129] J. G. Gay y R. Richter, J. Appl. Phys. **61**, 3362, (1987).

[130] Junjie He, Shuang Ying Ma, Pan Zhou, C. X. Zhang, Chaoyu He, and L. Z. Sun, J. Phys. Chem. C, 2012, 116(50), pp 26313-26321 .

[131] V. Fal'ko, Nat. Phys. **3**, 151, (2007)

[132] Y. -W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, Nature **444**, 347, (2006).

[133] X. Wang et. al. , Science **324**, 768, (2009).

[134] A. B. Shick, F. Máca, A. I. Lichtenstein . Phys. Rev. B **79**, 172409 (2009).

[135] M. A. Barral, P. Roura Bas, A. M. Llois and A. A. Aligia, Phys. Rev. B **82**,011036 (2010)

[136] J.Oberg, M. Reyes Calvo, F. Delgado, M. Moro-Lagares, D. Serrate, D. Jacob, J. Fernámdez Rossier and C. Hirjibehedin, Nature nanotechnology **9**, 64, (2013).

[137] A. F. Otte *et. al.* Phys. Rev. Lett. **103** 107203 (2009).

[138] A.F. Otte *et.al.*, Nature Phys. **4**, 847, (2008).

[139] S. Loth *et. al* Nat. Phys. **6**, 340 (2010)

[140] R. Pushpa*et. al*, Journal of Chem. Phys. **135**, 084705 (2011).