

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

PROPIEDADES ELECTRONICAS Y MAGNETICAS
DE SUPERREDES METALICAS

Gabriel Fabricius

TESIS DOCTORAL

Director: Dra. Mariana Weissmann
Co-director: Dr. Alberto Lopez García

Lugar de trabajo:

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPARTAMENTO DE FISICA-DIVISION FISICA DEL SOLIDO

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS-DEPARTAMENTO DE FISICA

Setiembre 1994

No sería justo comenzar con la presentación del tema de investigación de esta tesis sin mencionar a la doctora Ana María Llois. En su carácter de co-director de la beca de CONICET ha colaborado constantemente en la orientación y desarrollo de esta tesis y corresponde por lo tanto expresar formalmente un reconocimiento a su participación en este trabajo.

a María Eugenia

a Clide, Vivi y Sarún

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I METODO DE CALCULO	
1 Introducción	5
2 Hamiltoniano Modelo	7
3 Parámetros	
A) Materiales puros en la fase paramagnética	15
B) Materiales puros en la fase ferromagnética	16
C) Superredes formadas por dos metales de transición	20
4 Promedios en el espacio recíproco	24
5 Proceso autoconsistente	26
6 Energías totales	29
7 Cálculos sistemáticos en función del parámetro J	30
CAPITULO II SUPERREDES NI-CU: DISTINTAS APROXIMACIONES	
1 Banda <i>s</i> (sin autoconsistencia en la magnetización)	34
A) Distintas formas de hacer autoconsistencia	35
B) Término de Madelung	36
C) Resultados	41
D) Efectos unidimensionales	48
E) Conclusiones	54
2 Banda <i>s</i> : autoconsistencia en la magnetización	56
3 Banda <i>d</i>	61

CAPITULO III APLICACIONES DEL METODO DE CALCULO DEL CAPITULO I
A DIFERENTES SISTEMAS

1 Ni/Cu	
A) Descripción de los materiales puros	67
B) Resultados de superredes Ni/Cu	75
C) Comparación con films de Ni puro	83
2 Fe/Cu	
A) Antecedentes teóricos y experimentales	86
B) Descripción de los materiales puros: Fe(BCC) y Fe(FCC)	88
C) Resultados de superredes Fe/Cu y comparación con films de Fe puro	92
3 Discusión sobre los efectos de la baja dimensionalidad en superredes	99

CONCLUSIONES	104
--------------	-----

REFERENCIAS	107
-------------	-----

APENDICE I	
------------	--

APENDICE II	
-------------	--

AGRADECIMIENTOS	
-----------------	--

INTRODUCCION

El magnetismo en los metales de transición ha sido siempre un tema de gran interés en la física del estado sólido. Mientras que cualquier átomo de un elemento de transición presenta un momento magnético dado por regla de Hund sólo cuatro de ellos presentan orden magnético en estado sólido a temperatura ambiente, Fe, Co y Ni (orden ferromagnético) y Cr (antiferromagnético).

La posibilidad de sintetizar experimentalmente, en los últimos años, superredes entre distintos metales de transición y films ultradelgados en distintas direcciones de crecimiento epitaxial ha renovado el interés en el tema dado que permite explorar las propiedades magnéticas de estos materiales en baja dimensionalidad (Ver por ejemplo: Falicov, 1990)*. Estas estructuras creadas artificialmente constituyen en varios casos sistemas de coordinación intermedia entre el átomo y el sólido. Cuando unas pocas capas de un material se crecen alternadamente con otro para formar una superred, se suelen obtener materiales con propiedades macroscópicas diferentes a los dos originales y que además dependen del número de capas y de la composición relativa. El hecho de que se pueda lograr gran variedad de materiales con propiedades diferentes a través de la manipulación de variables externas es de doble importancia. Por un lado por las obvias aplicaciones tecnológicas y por otro porque constituyen un desafío y una prueba a las distintas teorías que intentan describir la estructura electrónica y el magnetismo en los metales de transición.

Algunos ejemplos que han despertado creciente interés en los últimos años son el acoplamiento ferro o antiferromagnético entre las láminas de Fe en sandwiches o superredes con Cu dependiendo del espesor de Cu (Bennett, 1990); el aumento de la magnetorresistencia que se observa en superredes Fe/Cr (Baibich, 1988) denominado magnetorresistencia gigante y la existencia de magnetismo superficial en materiales que no son magnéticos en su estado puro como el Rh (Zhu, 1991; Khanna, 1993).

El objetivo de esta tesis es estudiar la interfaz entre dos metales de transición. En particular cómo se modifican las propiedades electrónicas y magnéticas al formar superredes respecto de las propiedades de los materiales puros.

* Para abreviar en las citas sólo se menciona el primer autor. La nómina completa se da en la sección Referencias.

Hemos utilizado un hamiltoniano de enlaces fuertes parametrizado a los materiales puros. La ventaja de este tipo de modelo es que nos permite ir introduciendo uno a uno distintos grados de dificultad al problema y por otra parte permite una interpretación más o menos directa de los resultados obtenidos.

Una pregunta que nos ha llevado buena parte de esta tesis contestar es la de cuán sencillo puede ser un hamiltoniano que describa correctamente las propiedades magnéticas observables en estos sistemas. Para el caso particular de superredes Ni/Cu partimos de un hamiltoniano muy sencillo y fuimos introduciendo complejidad en el modelo hasta lograr una descripción de la estructura electrónica consistente con los resultados experimentales y con otros cálculos más sofisticados. Luego aplicamos este modelo al estudio de superredes Fe/Cu y a pesar de lo delicado del problema del magnetismo en el Fe(FCC) encontramos que la superred con Cu claramente favorece el magnetismo en el Fe lo cual parece estar de acuerdo con recientes resultados experimentales.

Un aspecto a tener en cuenta en la descripción de estos sistemas que no hemos abordado en esta tesis es el de la difusión y el desorden en las interfaces. Encontramos que las propiedades magnéticas son muy sensibles al valor de las densidades locales de estados en las cercanías del nivel de Fermi y es necesario, por lo tanto, describir la estructura electrónica con bastante precisión. El tratamiento del desorden en las superredes requiere utilizar celdas de gran tamaño lo que dilata mucho los tiempos de cálculo aun cuando se emplee un hamiltoniano de enlaces fuertes.

Hemos dedicado especial atención al problema de la dimensionalidad de estos sistemas y encontramos que mientras el Fe en las superredes Fe/Cu presenta propiedades magnéticas muy semejantes a un film libre de Fe la analogía no es tan clara en el caso del Ni/Cu. Mientras que las monocapas libres de Ni en las direcciones (001) y (111) presentan momento magnético encontramos que en las superredes 1Ni/1Cu en ambas direcciones de crecimiento epitaxial la capa de Ni está magnéticamente muerta. En una aleación de Cu y Ni al 50% el Ni tiene momento magnético prácticamente nulo a $T=0$ y como es difícil imaginar una superred compuesta por una capa atómica perfecta de Ni y otra de Cu dispuestas alternadamente, suele inferirse que el desorden es la razón de la ausencia de magnetismo en las superredes 1Ni/1Cu que se observa experimentalmente (Sill, 1985). Según los resultados que obtenemos para las superredes 1Ni/1Cu la ausencia de magnetismo es independiente de la perfección con que estén fabricadas.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera. En el capítulo I damos una descripción del método de cálculo que ha demostrado ser apropiado para los sistemas estudiados y discutimos las aproximaciones físicas fundamentales contenidas en el hamiltoniano utilizado. El capítulo II contiene una descripción detallada de la evolución del modelo aplicada al Ni/Cu. A partir de los cálculos realizados en este capítulo se justifica la necesidad de considerar orbitales s , p y d en la base utilizada. En el capítulo II se desarrollan algunas herramientas que han sido incorporadas al

método de cálculo del capítulo I. En el capítulo III aplicamos este método de cálculo al estudio de las superredes Ni/Cu y Fe/Cu. En el Apéndice I se estudia con cierto detalle el modelo de Stoner que es útil como una primera aproximación al estudio del ferromagnetismo en los sólidos a partir del conocimiento de la densidad de estados del sólido en la fase paramagnética.

Finalmente en el apéndice II damos una versión del programa que hemos elaborado y con el que hemos realizado los cálculos que se presentan en esta tesis, con el cual se puede calcular en principio la estructura electrónica para cualquier sistema periódico formado por metales de transición con el método descrito en el capítulo I.

La idea de presentar en el capítulo I el modelo final pretende dar la posibilidad de leer este trabajo comenzando por el capítulo I y siguiendo directamente por el capítulo III. El capítulo II es como una historia del camino recorrido que no es imprescindible para entender la discusión sobre los sistemas Ni/Cu y Fe/Cu del capítulo III ni para aplicar este método de cálculo al estudio de otros sistemas. Sin embargo, este camino recorrido fue rico en la diversidad de problemas que fueron apareciendo y dio origen a la publicación de varios de los trabajos que se detallan al final de la tesis.

CAPITULO I METODO DE CALCULO

1 INTRODUCCION

2 HAMILTONIANO MODELO

3 PARAMETROS

- A) Materiales puros en la fase paramagnética
- B) Materiales puros en la fase ferromagnética
- C) Superredes formadas por dos metales de transición

4 PROMEDIOS EN EL ESPACIO RECIPROCO

5 PROCESO AUTOCONSISTENTE

6 ENERGIAS TOTALES

7 CALCULOS SISTEMATICOS EN FUNCION DEL PARAMETRO J

1 INTRODUCCION

Los metales de transición se caracterizan por tener la banda d semillena y una ocupación del orden de 1.4 electrones por átomo en la banda sp . La interacción entre orbitales s y p (que son bastante más extendidos que los d) de átomos vecinos mantiene a los átomos lo suficientemente apartados como para que el solapamiento de los electrones d sea pequeño. Por lo tanto, la banda d es angosta y estos electrones, que son los responsables de casi todas las propiedades de los metales de transición, conservan algunas características atómicas.

El magnetismo en el átomo se explica con la primera regla de Hund que dice que en un dado nivel (n,l) los electrones alinean sus espines de modo que el espín total sea máximo. Esta regla es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli y de la repulsión entre los electrones. El nivel (n,l) de un electrón está degenerado y si se construye la función de onda para un par de electrones, a partir de estos orbitales, la antisimetría exigida a la función de onda implica que el estado $++$ baje su energía respecto al $+-$ en

$$\tilde{J} = \langle \phi_{\mu}(r)\phi_{\nu}(r') | \frac{1}{|r-r'|} | \phi_{\mu}(r')\phi_{\nu}(r) \rangle$$

donde μ y ν son dos orbitales d .

En el sólido se rompe la degeneración de los niveles atómicos que pasan a formar bandas. Entonces hay una competencia entre la energía \tilde{J} ganada por cada electrón que se alinea y el costo de energía de banda que hay que pagar por seguir poniendo los electrones en la misma banda. Los metales de transición presentan una situación favorable porque la banda d es angosta (poco costo de energía) y entran muchos electrones, pero por otra parte la energía \tilde{J} efectiva es mucho menor que en el átomo porque la repulsión entre dos electrones d es fuertemente apantallada por los electrones de la banda sp .

Desde el punto de vista teórico el problema requiere una descripción apropiada de las bandas (problema de un electrón) y de las correlaciones (interacción entre electrones). Por la complejidad del problema, en general, los cálculos de las correlaciones utilizan modelos muy simplificados (Anderson, 1961; Hubbard, 1963) que no describen con precisión las bandas.

Un avance importante en la descripción de las propiedades magnéticas en los metales de transición se produjo con la aparición del formalismo de la funcional densidad (Hohenberg, 1964; Kohn, 1965) que permite tratar las correlaciones conservando un esquema de partícula independiente. En particular la aproximación de la densidad local (Kohn, 1965) para el potencial

de intercambio y correlación cuando se utiliza para cálculos polarizados (LSDA) describe correctamente el magnetismo en los tres sólidos puros ferromagnéticos (Fe, Co y Ni) y en muchos otros sistemas (Christensen, 1988).

Nuestro enfoque será intermedio en algún sentido. Utilizaremos un hamiltoniano parametrizado de tal manera que describa correctamente las bandas para los materiales paramagnéticos puros. Pero intentaremos describir las propiedades magnéticas y las transferencias de carga introduciendo una autoconsistencia en los elementos diagonales del hamiltoniano que estará gobernada por las integrales coulombianas \tilde{U} y \tilde{J} (directa y de intercambio) apantalladas. Nuestro objetivo será ver cómo el cambio de entorno al formar las superredes (coordinación, hibridización entre bandas de distintos materiales, etc.) afecta las densidades locales de estados y cómo se traducen estos cambios, a través de la autoconsistencia, en la modificación de la estructura electrónica (transferencias de carga y magnetizaciones).

2 HAMILTONIANO MODELO

Modelos previos, del tipo del que describiremos a continuación, ya han sido usados con resultados satisfactorios para describir propiedades electrónicas de metales de transición por Giner (1976), Tersoff (1982), Robbins y Falicov (1984) y Pastor (1989) entre otros. Las características fundamentales que tienen en común estos cálculos pueden resumirse diciendo que utilizan un hamiltoniano de enlaces fuertes para vecinos próximos parametrizado a los materiales puros y que la repulsión entre electrones es considerada a través de un término de Hubbard resuelto en la aproximación de Hartree-Fock no restringida. Las diferencias radican en la parametrización utilizada y en la forma de resolución del hamiltoniano. En esta sección describimos con cierto detalle en qué consisten las aproximaciones mencionadas.

En un hamiltoniano de enlaces fuertes se trata de explotar el poco solapamiento de los orbitales d en el sólido. Se busca elegir una base suficientemente localizada de manera que sólo algunos elementos de matriz del hamiltoniano sean importantes. Como base se suele elegir a los orbitales atómicos convenientemente simetrizados y las aproximaciones se realizan eliminando algunos elementos de matriz y parametrizando los restantes de una manera adecuada. De este modo no se precisa conocer la forma explícita del operador hamiltoniano ni de las funciones de la base ya que no se calcula ninguna integral, se propone un hamiltoniano modelo que describe correctamente a los materiales puros y se espera que describa las características fundamentales de otros sistemas más complejos. Sin embargo comenzaremos por hacer una breve descripción del hamiltoniano y de las funciones de onda que tenemos en mente al realizar las aproximaciones porque resulta instructivo para interpretar el sentido de los distintos términos del hamiltoniano modelo propuesto.

En este trabajo se estudian solamente las propiedades electrónicas a temperatura nula de modo que se puede considerar a los núcleos fijos en sus posiciones de equilibrio. Los electrones de las capas internas pueden considerarse en sus estados atómicos y representar su efecto junto con el de cada núcleo a través de un potencial de "carozo" adecuado. El hamiltoniano de los electrones restantes (de valencia) puede escribirse:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1)$$

$$\hat{H}_1(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\mathbf{R}_l} V_l(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l)$$

Donde las sumas sobre i y j se extienden a los N electrones considerados del sólido y la suma sobre l a todos los núcleos de la red. $V_l(\mathbf{r})$ es el potencial producido por el carozo situado en \mathbf{R}_l .

En la aproximación de Hartree-Fock se propone para la función de onda un determinante de Slater formado por funciones de una partícula $\psi^\alpha(\mathbf{r}, \xi)$ (con $\alpha=1, N$) a ser determinadas variacionalmente de modo que minimicen la energía (ξ indica la coordenada de espín del electrón). Estas ecuaciones, bastante difíciles de resolver para el caso de átomos, se tornan inmanejables en el caso del sólido. En la aproximación LCAO (combinación lineal de orbitales atómicos) se propone para las funciones de onda de una partícula:

$$\psi^\alpha(\mathbf{r}, \xi) = \sum_p c_p^\alpha \varphi_p(\mathbf{r}, \xi) \quad (2)$$

donde los φ_p son orbitales atómicos convenientemente simetrizados para cumplir con la invariancia traslacional del sólido y la condición de ortonormalización. De esta manera el complicado problema de Hartree-Fock se reduce a resolver la ecuación de autovalores:

$$\sum_q (F_{qp} - E^\alpha \delta_{qp}) C_p^\alpha = 0 \quad (3)$$

donde los F_{qp} son los elementos de matriz del operador de Fock en la base de las φ_p . Esta ecuación debe resolverse de modo autoconsistente ya que los F_{qp} dependen de los autovectores C_p^α .

Una discusión detallada del método Hartree-Fock con la aproximación LCAO aplicado en cálculos moleculares puede hallarse en Roothaan (1951, 1960). En particular en el último de estos artículos se trata el problema de las capas abiertas. Cuando la última capa electrónica en el átomo está completa el número de funciones φ_p que se eligen para la base es igual al número total de electrones, N . Por lo tanto de la diagonalización de la ecuación (3) se obtienen las N funciones ψ^α necesarias para formar el determinante de Slater. Pero cuando la última capa atómica está

incompleta, como es el caso en los metales de transición, el número de funciones de la base es mayor que N y existen varias combinaciones posibles de las ψ^α para formar la función de onda total. En particular, puede ocurrir que la función de onda que da el estado de menor energía no contenga las simetrías del hamiltoniano original. Existen distintos esquemas según la actitud que se adopte ante esta cuestión (ver Löwdin, 1965 para una discusión detallada). En el esquema de Hartree-Fock convencional (o restringido) se agrega a la condición de minimización de la energía una condición de vínculo adicional de modo que la función de onda resultante contenga las simetrías deseadas. En el esquema de Hartree-Fock no restringido se elige la función de onda que corresponde al mínimo absoluto de la energía aunque no se respeten algunas de las simetrías del hamiltoniano.

Nosotros utilizaremos la aproximación de H-F no restringida porque justamente proporciona una de las explicaciones del magnetismo en los metales de transición, a través de la ruptura de simetría que se produce al aplicar las ecuaciones de Hartree-Fock. En efecto, si bien el hamiltoniano de la ecuación (1) es independiente del espín, en las ecuaciones de una partícula que resultan con la aplicación del procedimiento variacional el término de intercambio afecta sólo a los electrones con el mismo espín. Por lo tanto si el número de electrones con espín $+1/2$ y $-1/2$ es diferente, el potencial de intercambio que sentirán unos y otros también lo será, y esta diferencia en el potencial puede ocasionar una diferencia consistente en las ocupaciones electrónicas con espín $+1/2$ y $-1/2$ obteniéndose una solución con magnetización distinta de cero (Slater, 1951).

En el caso de un sólido periódico las funciones de base φ_p , son:

$$\varphi_p(\mathbf{r}, \xi) = \frac{1}{\sqrt{N_R}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \phi_{i\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\chi_\sigma(\xi) \quad (4)$$

$$p \equiv \mathbf{k} \ i \ \mu \ \sigma$$

Donde $\phi_{i\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ es el orbital atómico de simetría μ del átomo i en la celda \mathbf{R} , χ_σ el espinor correspondiente, \mathbf{k} el vector de onda y la suma se extiende a todos los \mathbf{R} de la red que en principio son infinitos pero supondremos que hay N_R con el fin de introducir un factor de normalización. En lo que sigue utilizaremos para los subíndices la notación abreviada (p) o en extenso ($\mathbf{k}i\mu\sigma$) según convenga. En rigor, para que la base φ_p sea ortonormal, los orbitales $\phi_{i\mu}(\mathbf{r})$ no deben ser los atómicos sino cierta combinación lineal de ellos que puede escogerse de modo que mantenga la simetría del orbital considerado (Löwdin, 1950).

Debido a la invariancia de traslación del hamiltoniano y a la independencia del espín, los elementos F_{qp} son diagonales en \mathbf{k} y en σ , es decir:

$$F_{qp} = F_{qp} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (5)$$

donde hemos llamado: $q \equiv \mathbf{k}'i'\mu'\sigma'$. Por lo tanto el problema de autovalores de la ecuación (3) se reduce en el caso periódico a diagonalizar una matriz de $N_s \times N_o$ para cada \mathbf{k} y σ , donde N_s es el número de sitios de la celda y N_o el número de orbitales por sitio. Utilizamos para los autovectores y autovalores la notación:

$$\alpha \equiv j, E^\alpha \equiv E_\sigma^j(\mathbf{k}), c_p^\alpha \equiv c_{i\mu\sigma}^j(\mathbf{k}) \quad (6)$$

donde $j=1, \dots, N_s \times N_o$ y a \mathbf{k} lo trataremos como una variable continua. Los elementos del operador de Fock se suelen escribir:

$$F_{qp} = H_{qp} + D_{qp} \quad (7)$$

separando la parte de una partícula (H_{qp}) de la parte de interacción entre electrones (D_{qp}).

En nuestros cálculos, para los H_{qp} , seguiremos la idea de Slater y Koster (1954) y conservaremos solamente las integrales de dos centros y entre vecinos próximos. Es decir,

$$H_{qp} = \sum_{\substack{\mathbf{R}' \\ |\mathbf{v}| \leq v_0}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}'} \langle \phi_{i'\mu'}(\mathbf{r}) | \hat{H}_1 | \phi_{i\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}') \rangle \quad (8)$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'} + \mathbf{R}'$$

donde \mathbf{r}_i y $\mathbf{r}_{i'}$ son las posiciones de los átomos i e i' dentro de la celda y v_0 es la distancia de primeros o segundos vecinos. Como las integrales de la expresión (8) están relacionadas entre sí por operaciones de simetría, la idea de Slater-Koster fue tomar como parámetros a las integrales independientes, $t_{i\mu, i'\mu'}(v_0)$, y ajustarlas de manera que para determinados puntos \mathbf{k} se reprodujeran las energías de banda experimentales o calculadas por algún otro método más preciso. Los

elementos de matriz D_{qp} son los que contienen la interacción entre los electrones tratada en campo medio y aparecen integrales de la forma:

$$\langle \phi_{i_1\mu_1} \phi_{i_2\mu_2} | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \phi_{i_3\mu_3} \phi_{i_4\mu_4} \rangle \quad (9)$$

donde las $\phi_{i\mu}$ pueden estar centradas en átomos diferentes. La aproximación de Hubbard (1963) consiste en conservar sólo aquellas integrales en las cuales las cuatro funciones ϕ están centradas en el mismo átomo. En realidad, se sabe que las integrales despreciadas son de una magnitud apreciable, pero la idea es que renormalizando adecuadamente las integrales que se conservan se pueden tener en cuenta los efectos más importantes. Estos efectos de apantallamiento han sido estudiados extensamente por Herring (1966). Como ejemplo puede citarse el caso de la integral coulombiana directa para el Ni, cuyo valor de 27 eV calculado con los orbitales d atómicos se reduce a un valor efectivo (estimado por Herring) de 3 eV.

La aproximación usual para estudiar magnetismo en metales de transición (Hasehawa, 1971; Van der Rest, 1975; Robbins, 1984) consiste en considerar solamente los elementos diagonales de D_{qp} , es decir:

$$D_{qp} = D_{pp} \delta_{qp} = D_{i\mu\sigma} = \sum_{\nu} \tilde{U}_{i\mu\nu} n_{i\nu-\sigma} + \sum_{\nu \neq \mu} (\tilde{U}_{i\mu\nu} - \tilde{J}_{i\mu\nu}) n_{i\nu\sigma} \quad (10)$$

donde $\tilde{U}_{i\mu\nu}$ y $\tilde{J}_{i\mu\nu}$ son los parámetros que representan a las integrales coulombianas directa y de intercambio:

$$\tilde{U}_{i\mu\nu} = \int \frac{\phi_{i\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\mu}(\mathbf{r}) \phi_{i\nu}^*(\mathbf{r}') \phi_{i\nu}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (11)$$

$$\tilde{J}_{i\mu\nu} = \int \frac{\phi_{i\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\nu}(\mathbf{r}) \phi_{i\nu}^*(\mathbf{r}') \phi_{i\mu}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (12)$$

apantalladas por efectos de correlación y $n_{i\mu\sigma}$ son las ocupaciones electrónicas por orbital, sitio y espín que se obtienen una vez resuelto el problema.

Nosotros tomaremos para los D_{qp} :

$$D_{qp} = D_{pp} \delta_{qp} = D_{i\mu\sigma} = \sum_{\nu} (U_{i\mu\nu} \eta_{i\nu} - \sigma \frac{J_{i\mu\nu}}{2} m_{i\nu}) + V_i^{(MAD)} \quad (13)$$

donde:

$$\eta_{i\nu} = \sum_{\sigma} n_{i\nu\sigma} \quad m_{i\nu} = \sum_{\sigma} \sigma \cdot n_{i\nu\sigma} \quad (14)$$

Expresamos por lo tanto a $D_{i\mu\sigma}$ en función de las ocupaciones electrónicas y magnetizaciones por sitio y orbital, $\eta_{i\mu}$ y $m_{i\mu}$, y hemos introducido un potencial por sitio $V_i^{(MAD)}$ para tener en cuenta la interacción coulombiana entre sitios lejanos que, como veremos más adelante, no introduce nuevos parámetros. Esta corrección a la aproximación de Hubbard es necesaria, sobre todo en el caso de las superredes, para obtener el límite correcto de transferencia de carga nula en el interior de cada uno de los materiales cuando el número de capas de la superred es grande. Los parámetros efectivos $U_{i\mu\nu}$ y $J_{i\mu\nu}$ son combinaciones de los $\tilde{U}_{i\mu\nu}$ y $\tilde{J}_{i\mu\nu}$. En las expresiones (13) y (14) $\sigma = +1$ indica el espín mayoritario y $\sigma = -1$ el minoritario.

Las ocupaciones $n_{i\nu\sigma}$ se calculan integrando las densidades locales de estados por sitio, orbital y espín $N_{i\nu\sigma}(E)$:

$$n_{i\nu\sigma} = \int_{-\infty}^{E_F} N_{i\nu\sigma}(E) dE \quad (15)$$

$$N_{i\nu\sigma}(E) = \frac{1}{\Omega_k} \int_{\Omega_k} d^3k \sum_j |c_{i\nu\sigma}^j(\mathbf{k})|^2 \delta(E - E_{\sigma}^j(\mathbf{k}))$$

donde Ω_k es el volumen de la celda unitaria en el espacio recíproco y el nivel de Fermi, E_F , se determina exigiendo la conservación de la carga total Q dentro de la celda:

$$\sum_{i,\nu,\sigma} n_{i\nu\sigma} = Q \quad (16)$$

El problema debe entonces resolverse de manera autoconsistente hallando a partir de los autovectores c_p^{α} las $\eta_{i\mu}$ y $m_{i\mu}$ que una vez introducidas en la expresión (13) den lugar, a través de

la resolución de las ecuaciones (3), a los mismos c_p^α .

La independencia de $D_{i\mu\sigma}$ de \mathbf{k} es una consecuencia de la aproximación de Hubbard e implica que la autoconsistencia se realiza solamente sobre la posición relativa de las bandas $i\mu\sigma$. Resulta útil para interpretar este concepto separar de F_{qp} la parte independiente de \mathbf{k} de la siguiente manera:

$$F_{qp} = F_{i'\mu',i\mu\sigma}(\mathbf{k}) = H'_{i'\mu',i\mu}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{i\mu\sigma} \delta_{i'i} \delta_{\mu'\mu} \quad (17)$$

donde H' viene dado por la expresión (8) omitiendo en la suma el término diagonal con $\mathbf{R}=0$ y $\varepsilon_{i\mu\sigma}$ son las energías de sitio, que definimos:

$$\varepsilon_{i\mu\sigma} = \langle \phi_{i\mu}(\mathbf{r}) | \hat{H}_1 | \phi_{i\mu}(\mathbf{r}) \rangle + D_{i\mu\sigma} \quad (18)$$

Utilizando la expresión (13) para los $D_{i\mu\sigma}$ y tomando como energías de sitio de referencia $\varepsilon_{i\mu}^0$, a las energías $\varepsilon_{i\mu\sigma}$ correspondientes a $\eta_{i\mu} = \eta_{i\mu}^0$ y $m_{i\mu} = 0$, donde $\eta_{i\mu}^0$ son ocupaciones electrónicas de referencia, podemos expresar a las energías de sitio:

$$\varepsilon_{i\mu\sigma} = \varepsilon_{i\mu}^0 + \sum_{\nu} (U_{i\mu\nu} \Delta \eta_{i\nu} - \sigma \frac{J_{i\mu\nu}}{2} m_{i\nu}) + V_i^{(MAD)} \quad (19)$$

$$\Delta \eta_{i\nu} = \eta_{i\nu} - \eta_{i\nu}^0$$

Esta expresión muestra claramente cómo el sentido del campo medio es modificar la energía del orbital $i\mu\sigma$ en función de las ocupaciones electrónicas y magnetizaciones de los distintos orbitales que a su vez son función de estas energías.

En resumen, la resolución del hamiltoniano propuesto comprende los siguientes pasos:

- (i) se determinan los parámetros: las integrales de dos centros $t_{i\mu,i'\mu'}(v_0)$ contenidas en H' (ec.8), las energías de sitio y ocupaciones de referencia $\varepsilon_{i\mu}^0$ y $\eta_{i\mu}^0$ y los parámetros efectivos $U_{i\mu\nu}$ y $J_{i\mu\nu}$;
- (ii) se elige un conjunto adecuado de puntos \mathbf{k} y se proponen unas ocupaciones y magnetizaciones iniciales $\eta_{i\mu}^{(e)}$ y $m_{i\mu}^{(e)}$ (e: de entrada);
- (iii) se determinan las energías de sitio de cada banda $\varepsilon_{i\mu\sigma}(\varepsilon_{i\mu}^0, \eta_{i\mu}^0, U_{i\mu\nu}, J_{i\mu\nu}, \eta_{i\mu}^{(e)}, m_{i\mu}^{(e)})$ y se diagonaliza el hamiltoniano $F(t_{i\mu,i'\mu'}, \varepsilon_{i\mu\sigma}, \mathbf{k})$ para cada valor de \mathbf{k} ;

(iv) se obtienen las densidades parciales de estados $N_{i\mu\sigma}(E)$ (ec.15) y se determinan el nivel de Fermi y las ocupaciones y magnetizaciones de salida $\eta_{i\mu}^{(s)}$ y $m_{i\mu}^{(s)}$ (ecs. 15, 14);

(v) a partir del resultado se corrigen los valores iniciales $\eta_{i\mu}^{(e)}$ y $m_{i\mu}^{(e)}$ y se repite el proceso desde el punto (iii) hasta que los valores de entrada y salida de las ocupaciones electrónicas y magnetizaciones coincidan.

3 PARAMETROS

En esta sección describimos cómo determinamos los parámetros del modelo para realizar el cálculo de las propiedades electrónicas de una superred.

A) Materiales puros en la fase paramagnética

Existen distintos modos de parametrizar las integrales de dos centros para un material puro. Como dijimos antes estas integrales no son independientes, sino que están conectadas por relaciones de simetría. Una posibilidad consiste en ajustar a las bandas experimentales en determinados puntos de simetría tantos autovalores E^α como parámetros independientes se deseen determinar. Entonces los parámetros se obtienen mediante la simple inversión de un sistema lineal. Nosotros utilizaremos en cambio la parametrización propuesta por Andersen (1984,1985). En el último de estos trabajos se calculan las bandas con el método LMTO-ASA para todos los metales de transición obteniendo un buen acuerdo con la experiencia. Luego se desarrolla un método para determinar los parámetros de un hamiltoniano de enlaces fuertes que reproduzca estas bandas utilizando una base de orbitales con simetría s , p , d y f a los que se exige que estén lo más localizados posible. Esto permite incluir en los cálculos las bandas con simetría s y p ya que en los metales de transición los orbitales s y p atómicos de la última capa son funciones extendidas y no resultan apropiadas como base de un hamiltoniano de enlaces fuertes. Por este motivo debe tenerse cuidado con la interpretación que se dé a estos parámetros, más que integrales entre "orbitales" s y p deben interpretarse como integrales entre "funciones" con esa simetría. En esta tesis consideramos orbitales s , p y d ya que en los metales de transición de la serie 3d los orbitales f introducen una corrección insignificante.

Las integrales contenidas en H' , cuando hay un solo elemento en la celda unidad, pueden escribirse:

$$\langle \phi_\mu^A(\mathbf{r}) | \hat{H}_1 | \phi_\mu^A(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle, \mathbf{R} \neq 0 \quad (20)$$

ya hay 10 independientes para cada distancia de vecinos próximos. Tomaremos como parámetros a las únicas integrales no nulas entre dos vecinos ubicados sobre el eje z y los llamaremos parámetros de Slater y Koster. Las integrales entre vecinos ubicados en otra dirección se expresan en función de estos parámetros y de los cosenos directores que definen dicha dirección. En la notación corriente los parámetros de Slater y Koster son:

$$ss\sigma \quad pp\sigma \quad pp\pi \quad dd\sigma \quad dd\pi \quad dd\delta \quad sp\sigma \quad sd\sigma \quad pd\sigma \quad pd\pi \quad (21)$$

Según el método desarrollado por Andersen a partir del LMTO estos parámetros se determinan a partir de las integrales canónicas de dos centros que dependen solamente de la estructura cristalina (Tabla I, p.2572, Andersen, 1984) y se corrigen para cada material a través de los llamados parámetros de potencial LMTO que están tabulados para todos los metales de transición (Tabla III, p.113, Andersen, 1985). Para los sólidos con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) consideramos solamente los primeros vecinos y para los que tienen estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) es necesario considerar primeros y segundos vecinos.

Tomaremos como energías de sitio de referencia ϵ_{μ}^0 directamente a las energías de sitio correspondientes al material paramagnético puro. Según Andersen estas energías de sitio se determinan de manera análoga a los parámetros de Slater y Koster y constituyen otros cuatro parámetros:

$$\epsilon_s \quad \epsilon_p \quad \epsilon_{d_{Eg}} \quad \epsilon_{d_{T2g}} \quad (22)$$

ya que es útil considerar la diferencia entre las simetrías E_g (orbitales x^2-y^2 y $3z^2-r^2$) y T_{2g} (orbitales xy , yz y zx). Esta diferencia se debe a la contribución del segundo término de \hat{H}_1 (ec. 1) que se denomina de campo cristalino y genera una pequeña diferencia entre las energías de sitio de los orbitales d para materiales con estructura cúbica.

Dado que las m_{ν} son nulas en el caso paramagnético ya tenemos todos los parámetros necesarios para calcular las ocupaciones electrónicas del material puro η_{ν}^0 . En este cálculo no es necesario realizar autoconsistencia y por lo tanto no precisamos conocer los $U_{\mu\nu}$.

B) Materiales puros en la fase ferromagnética.

Una posibilidad para calcular la estructura electrónica de Fe, Co o Ni en su fase ferromagnética consistiría en tomar los parámetros que da Andersen para esta fase obtenidos a partir de un cálculo LMTO polarizado. Tendríamos que seguir los mismos pasos que en A) pero tomando dos conjuntos de parámetros de potencial, uno para la banda mayoritaria y otro para la minoritaria (Tabla IV, p.115, Andersen, 1985). Sin embargo, nosotros procederemos de otro modo de acuerdo a las aproximaciones que hemos discutido en la sección anterior donde los elementos $H_{\mu\nu}$ resultan independientes del espín. Es decir, tomamos los mismos parámetros que para la fase

paramagnética pero modificamos los elementos diagonales buscando soluciones con $m_\nu \neq 0$. Este método será luego particularmente útil para las superredes. Buscamos entonces las nuevas energías de sitio:

$$\varepsilon_{\mu\sigma} = \varepsilon_\mu^0 + \sum_\nu (U_{\mu\nu} \Delta\eta_\nu - \sigma \frac{J_{\mu\nu}}{2} m_\nu) \quad (23)$$

$$\Delta\eta_\nu = \eta_\nu - \eta_\nu^0$$

donde $\Delta\eta_\nu$ son las diferencias de ocupación electrónica con respecto al material puro en la fase paramagnética. Acá juegan un rol importante los parámetros $U_{\mu\nu}$ y $J_{\mu\nu}$ ya que habrá que realizar autoconsistencia en las magnetizaciones y también en las ocupaciones electrónicas, pues podría haber transferencias de carga entre las bandas correspondientes a distintos orbitales. Para ésto realizamos una nueva aproximación: consideramos que las modificaciones a las energías de sitio, $\varepsilon_{\mu\sigma} - \varepsilon_\mu^0$, son las mismas para todos los orbitales de una misma simetría. Este tipo de autoconsistencia en promedio parece razonable cuando se trata de estudiar las propiedades electrónicas de metales de transición que son en general bastante isótropas dado lo compactos que resultan los sólidos de estos materiales (Hasehawa, 1971; Van der Rest, 1975; Pastor, 1989). Con este fin, tomaremos:

$$U_{\mu'\nu'} = U_{\mu\nu} \quad J_{\mu'\nu'} = J_{\mu\nu} \quad (24)$$

siempre que los orbitales μ' y μ sean de la misma simetría y lo mismo los ν' y ν . De este modo, sacando factor común los $U_{\mu\nu}$ y $J_{\mu\nu}$ iguales en la expresión (23), la energía de sitio para un orbital μ de simetría l sólo dependerá de las ocupaciones electrónicas y magnetizaciones totales de simetría

$$l', \quad \eta_{l'} = \sum_{\nu \in l'} \eta_\nu \quad y \quad m_{l'} = \sum_{\nu \in l'} m_\nu .$$

Sin embargo, para otros sistemas esta aproximación de autoconsistencia en promedio puede resultar poco apropiada. Por ejemplo, en algunos óxidos superconductores (Anisimov, 1991) parece necesario tener en cuenta la autoconsistencia orbital por orbital para describir ciertas propiedades. En ese caso la aproximación (24) no resulta adecuada y se debe realizar una asignación más cuidadosa a $U_{\mu\nu}$ y $J_{\mu\nu}$.

El parámetro $U_{\mu\nu}$ representa la repulsión efectiva entre dos electrones del sólido que ocupan los orbitales μ y ν en un mismo sitio. La razón por la cual este parámetro es pequeño en el sólido

se debe esencialmente a que al agregar un electrón en un sitio habrá un movimiento de los otros electrones del sólido para apantallar el efecto de repulsión entre los dos electrones considerados. Este apantallamiento existe también en el átomo, pero es mucho menor porque los electrones están ligados mientras que en el sólido se mueven en bandas. Herring (1966) ha hecho una discusión detallada de los distintos apantallamientos que disminuyen el valor de las repulsiones intra-atómicas en un sólido. Existen distintas estimaciones, tanto teóricas (Herring, 1966; Cox, 1974; Bandyopadhyay, 1989) como experimentales (Hüfner, 1973) del parámetro U_{dd} para los metales de transición. Nosotros utilizaremos las estimaciones de Bandyopadhyay *et al.*. En este trabajo se estima el valor de U_{dd} para la serie 3d de los metales de transición a partir de un cálculo atómico autoconsistente con el método X- α de Slater (1974). A pesar de que se trata de un cálculo atómico se simula el efecto de apantallamiento suponiendo que al agregar un electrón en un orbital d se desocupa un nivel s . La idea es que el apantallamiento de U_{dd} en los metales de transición proviene esencialmente de los electrones s , que son los que se mueven más rápidamente.

La asignación de los valores de $U_{\mu\nu}$ para los orbitales s y p resulta un poco más arbitraria debido al significado poco "físico" de los orbitales s y p en la parametrización que estamos utilizando. Pero por otra parte no parece tener mucha importancia la precisión con que se estimen los $U_{\mu\nu}$ para estos orbitales. Un pequeño cambio en el valor de estos parámetros (de por sí más pequeños que U_{dd} dada la menor localización) ocasionaría una ligera modificación de los centros de las bandas s y p lo cual, dado su ancho, no parece ocasionar un efecto importante. Nosotros tomaremos:

$$U_{pp} = U_{sp} = U_{ss}, \quad U_{pd} = U_{sd}$$

y U_{ss} y U_{sd} de manera que las relaciones U_{ss}/U_{dd} y U_{sd}/U_{dd} sean las mismas que las relaciones atómicas correspondientes. Cabe aclarar que los cálculos no resultan ser extremadamente sensibles a los valores de los $U_{i\mu\nu}$ en general. No obstante, estos parámetros determinan las transferencias de carga que es una de las propiedades que estamos interesados en estudiar. Por esta razón no impondremos $U_{i\mu\nu} = \infty$ como suelen hacer otros autores (Tersoff, 1982; Dreyssé, 1992).

En cuanto a los $J_{\mu\nu}$ sólo consideramos J_{dd} , dado que no tiene mucho sentido tener en cuenta una posible diferencia entre las energías $\epsilon_{\mu+}$ y $\epsilon_{\mu-}$ para $\mu=s,p$ si consideramos la contribución a la magnetización proveniente de los orbitales s y p . Esta polarización es en general muy pequeña y ocurre como consecuencia de una hibridización diferente de la banda sp con las bandas d^+ y d^- y no por un desplazamiento relativo de los centros de las bandas $sp+$ y $sp-$. El parámetro $J_{dd} \equiv J$ es el más importante de nuestro modelo, al cual están asociadas estrechamente las propiedades

magnéticas, y por esta razón discutiremos con detalle la forma en que lo determinamos. El esquema de cálculo que hemos planteado para estudiar la fase ferromagnética de un material puro es muy semejante al modelo de Stoner (1939). En este modelo (al que nos referimos en el apéndice I) se toma la densidad de estados paramagnética para ambas bandas (+ y -) y se propone un desplazamiento rígido entre ellas de magnitud: $J \cdot m$, donde en este caso J es el llamado parámetro de Stoner y m la magnetización por átomo que se determina autoconsistentemente. Fue desarrollado como una primera aproximación al estudio de los sistemas con orden ferromagnético y su interés radica en que explica la aparición del ferromagnetismo en los sólidos vinculando la estructura electrónica de la fase paramagnética con un parámetro atómico: J . En el modelo de Stoner una condición suficiente para que existan soluciones ferromagnéticas es:

$$J > \frac{1}{N(E_F)} \quad (25)$$

donde $N(E_F)$ es el valor que toma la densidad de estados total por espín de la fase paramagnética en el nivel de Fermi. En la figura 1 se comparan valores de $1/N(E_F)$ calculados por Moruzzi (1978) con estimaciones teóricas de Andersen (1985) del parámetro J para la serie 3d. Se ve que el parámetro J no sufre grandes variaciones a lo largo de toda la serie y que son los cambios de la densidad de estados en las cercanías del nivel de Fermi lo que define que se cumpla o no la condición (25). Aunque el criterio de Stoner sólo da una condición suficiente es útil para hacerse una imagen de cuán lejos está un sistema de ser ferromagnético. Para las series 4d y 5d las curvas de la figura se separan bastante porque las densidades de estados son más bajas a causa del ensanchamiento de las bandas y los valores de J se encuentran entre 0.5eV y 0.7eV de modo que ningún sólido satisface la ec. (25).

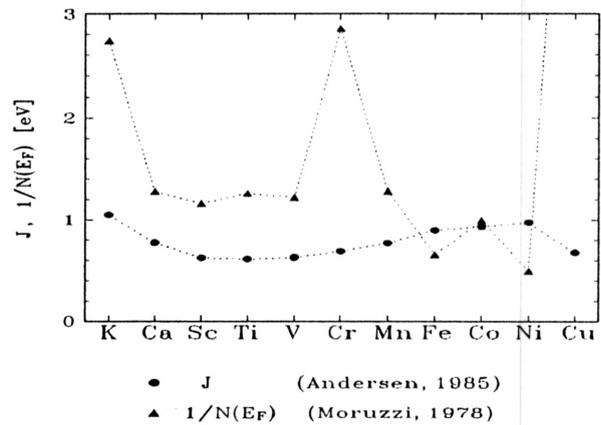


Figura 1 Valores de J y de la inversa de la densidad de estados paramagnética en E_F para la serie 3d.

Si consideráramos solamente a los orbitales d en nuestro cálculo estaríamos utilizando estrictamente el esquema de Stoner (en este caso del material puro) de modo que la única diferencia aparece por la hibridización diferente de la banda sp con las bandas $d+$ y $d-$ que mencionáramos antes como un efecto pequeño. Por este motivo, parece bastante razonable tomar para nuestro parámetro J el valor del parámetro de Stoner del cual existen varias estimaciones teóricas. En particular resultaría apropiada la efectuada por Andersen (1985) para todos los metales de

transición. Para realizar esta estimación Andersen utiliza el hecho conocido de que el modelo de Stoner puede obtenerse como un desarrollo a primer orden en la densidad magnética de la aproximación de la densidad local dependiente del espín (LSDA) (Gunnarsson, 1976; Andersen, 1977). La expresión con la que estima el parámetro de Stoner es básicamente una integral del potencial de intercambio y correlación que utiliza en sus cálculos polarizados (a los que nos referimos al comienzo de B) con funciones de onda LMTO en la superficie de Fermi paramagnética. Pero a diferencia de lo que ocurre con las transferencias de carga y los $U_{\mu\nu}$ las propiedades magnéticas son extremadamente sensibles al valor del parámetro $J_{dd} \equiv J$ para el material considerado. Por eso, a pesar de que estamos utilizando una parametrización basada en los cálculos LMTO de Andersen, ajustaremos el valor de J de modo que nuestro modelo, como ha sido descrito hasta aquí, reproduzca para el material puro la magnetización experimental. Es decir, hallaremos autoconsistentemente las η_{μ} y m_{μ} de equilibrio para distintos valores de J y tomaremos aquel valor con el cual obtengamos: $m_s + m_p + m_d = m_{exp}$. La razón para proceder de este modo estriba en que pequeñas diferencias en el valor de J que se tome para el material puro pueden ocasionar diferencias importantes en las propiedades magnéticas de una superred en la que este material forme parte. Por lo tanto, para facilitar la comparación con la experiencia y el estudio de las variaciones de las propiedades magnéticas con respecto a los materiales puros, preferimos ajustar el J de esta manera.

La diferencia entre las estimaciones del parámetro de Stoner de Andersen y nuestras determinaciones de J son realmente pequeñas, por ejemplo para el níquel se obtienen 0.9eV (Andersen, 1985) y 1.07eV (cap.III, sección 1), sin embargo a lo largo de esta tesis veremos que una variación de este orden puede ser importante en determinadas situaciones. Dada la sensibilidad de las propiedades magnéticas con el valor de J resulta conveniente en muchos casos realizar los cálculos para varios valores del mismo.

C) Superredes formadas por dos metales de transición

Consideramos superredes en distintas direcciones de crecimiento epitaxial y suponemos en principio que las interfaces son abruptas. Es decir, que la celda unidad estará formada por N_A átomos de un material A seguidos de otros N_B átomos de material B. Utilizamos, como en la sección 2, el índice i para denotar un sitio dentro de la celda, $i=1, \dots, N_S = N_A + N_B$.

Los elementos de salto o integrales de dos centros se expresan, como mencionamos antes, en función de los parámetros de Slater y Koster, en este caso, entre los centros en r_i y $r_i + \mathbf{R}$. Tomamos para estos parámetros los mismos valores que para los materiales puros si los sitios i e i' están ocupados por átomos del mismo tipo (A o B) mientras que si los sitios i e i' están ocupados por un átomo de cada tipo tomamos como parámetros de Slater y Koster, en primera aproximación,

a la media geométrica de los valores correspondientes a los materiales puros (Shiba, 1971). Por ejemplo, para $(ss\sigma)$:

$$|(ss\sigma)_{AB}| = \sqrt{(ss\sigma)_A \times (ss\sigma)_B} \quad (26)$$

donde el signo de los elementos AB es obviamente el mismo que el de los A y B. En el caso que las integrales para los materiales A y B tuvieran distinto signo no sería tan trivial la definición de los elementos de salto en las interfaces, pero ese caso no se presenta si se trata de dos metales de transición.

Como energías de sitio de referencia $\varepsilon_{i\mu}^0$ tomaremos los valores ε_{μ}^0 del material puro correspondiente al sitio i . El cero de estas energías (que es el cero de los cálculos LMTO de Andersen) se elige de manera que la posición del nivel de Fermi sea igual a $-W_{int}$, la función trabajo interna, es decir, la diferencia entre la función trabajo experimental (externa) y el potencial debido al dipolo superficial. Por lo tanto, al referir las ε_{μ}^0 de los dos materiales al mismo cero de energía suponemos que en la interfaz entre los dos metales no se produce barrera alguna y la diferencia de sus niveles de Fermi, $E_F(A) - E_F(B)$, es igual a la diferencia: $-(W_{int}(A) - W_{int}(B))$. Las ocupaciones de referencia $\eta_{i\mu}^0$ serán entonces las η_{μ}^0 que se obtengan del cálculo del material puro i en su fase paramagnética.

Para los $U_{i\mu}$ y J_{idd} tomamos los mismos valores que para los materiales puros correspondientes con la idea de que no varían de modo apreciable con la proximidad de otro material ni de la estructura cristalina (Freeman, 1983; Krasko, 1987). En el caso que uno de los dos materiales que forman la superred sea paramagnético tomaremos para J el valor del parámetro de Stoner de los cálculos de Andersen (1985).

Nos restaría especificar cómo calculamos el potencial electrostático de Madelung, $V_i^{(MAD)}$, que mencionamos al final de la sección anterior. Sólo daremos la forma de este potencial aquí y en el capítulo II discutiremos con más detalle la necesidad de tener en cuenta la interacción entre cargas lejanas y los pasos que hemos seguido para concluir que es posible describirla mediante la introducción de un término de este tipo en el hamiltoniano.

$$V_i^{(MAD)} = \sum_{i'=1}^{N_S} G_{ii'} \Delta \eta_{i'} \quad (27)$$

Donde $-\Delta \eta_{i'}$ es la carga neta en el sitio i' y $G_{ii'}$ representa la interacción coulombiana entre un electrón en cada sitio i' de la red y un electrón en el sitio i . Es decir,

$$G_{ii'} = \sum_{R \neq 0} \gamma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'} + \mathbf{R}) \quad (28)$$

donde para la repulsión entre dos electrones en \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_m , $\gamma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_m)$, tomamos:

$$\gamma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_m) = \frac{U_i^{MAD}}{1 + r U_i^{MAD}/e^2}, \quad r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_m| \quad (29)$$

que interpola correctamente entre $1/r$ para $r \rightarrow \infty$ y U_i^{MAD} para $r \rightarrow 0$ ($\mathbf{r}_m \rightarrow \mathbf{r}_i$) (Giner, 1976). Para U_i^{MAD} tomamos:

$$U_A^{MAD} = U_B^{MAD} = \frac{U_{A dd} + U_{B dd}}{2} \quad (30)$$

Una posibilidad alternativa consiste en tomar dos parámetros, uno para cada material, y elegirlos como el promedio de la repulsión entre electrones s y d , es decir:

$$U_i^{MAD} = \frac{U_{iss} + U_{idd}}{2} \quad (30')$$

Cuando los valores de los $U_{i\mu\nu}$ son similares para los dos materiales no hay diferencias apreciables entre las dos expresiones, pero si son diferentes la primera expresión produce un decaimiento un poco lento de las transferencias de carga en el interior de cada material como veremos en el caso de las superredes Fe/Cu (capítulo III).

La suma sobre \mathbf{R} de la expresión (28) tiene problemas de convergencia bien conocidos que han sido estudiados por varios autores (Ewald, 1921; Evjen, 1932; Massidda, 1981). Nosotros, en particular, hemos hallado un modo práctico de efectuar esta suma para el caso concreto de superredes (Fabricius, 1991) que explicaremos en el capítulo II.

La parametrización obtenida a partir de los materiales puros permite simplificar la descripción de las propiedades electrónicas de las superredes para las cuales otro tipo de cálculos más sofisticados resultan demasiado costosos. Nuestra idea es utilizar estos parámetros para calcular

autoconsistentemente cómo se modifican la magnetización y las transferencias de carga capa por capa en una superred como consecuencia del cambio en la estructura de bandas que experimentan los materiales al formar estas estructuras. Cabe notar que las semejanzas con el esquema de Stoner para los materiales ferromagnéticos puros, no se mantienen en absoluto en el caso de las superredes para las cuales los desplazamientos relativos de las bandas $+$ y $-$ para cada una de las capas pueden resultar bien diferentes.

4 PROMEDIOS EN EL ESPACIO RECÍPROCO

Existen distintas maneras de calcular las densidades de estados, o sea, de realizar las integrales en el espacio recíproco que involucra el cálculo de las ocupaciones electrónicas de la expresión (15).

Evidentemente, la manera más simple de realizar el promedio de una función $f(\mathbf{k})$ en la primera zona de Brillouin es evaluarla en distintos puntos de la zona asignándole a cada punto la misma porción de volumen $\Delta V_k = \Omega_k / N_k$

$$\frac{1}{\Omega_k} \int_{\Omega_k} f(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k} = \frac{1}{\Omega_k} \sum_i f(\mathbf{k}_i) \Delta V_k = \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} f(\mathbf{k}_i) \quad (31)$$

Estos promedios resultarán tanto más precisos cuanto más denso sea el barrido que se efectúe de la primera zona de Brillouin. Para el cálculo de magnitudes integradas en toda una banda de energías, como suele ser el caso en los semiconductores y aislantes, basta con pocos puntos \mathbf{k} para obtener resultados razonables. Pero en el caso de los metales, donde las bandas están parcialmente ocupadas, se requiere un número bastante mayor de puntos. En particular se debe ser especialmente cuidadoso con la precisión utilizada cuando se estudian propiedades que dependen de la densidad de estados en el nivel de Fermi como es el caso de las propiedades magnéticas en los metales de transición. Sin duda la manera más eficiente de realizar estos muestreos en el espacio recíproco consiste en barrer homogéneamente la parte irreducible de la zona de Brillouin (ZIB) cuya determinación hace uso de todas las propiedades de simetría del cristal. También hay métodos que utilizan de distintas maneras la simetría de la red para determinar "puntos especiales" del espacio recíproco (Chadi, 1973; Evarestov, 1983; Ren, 1988).

En el caso de las superredes la implementación de las técnicas mencionadas se complica porque tanto la forma como el tamaño de la ZIB dependen de la dirección de crecimiento epitaxial y del número de capas de la superred considerada. Esto implica que para mantener constante la densidad de puntos en la ZIB se deba realizar un muestreo diferente para cada caso estudiado. Como ejemplo, puede citarse el caso de los puntos especiales hallados por Ren y Dow (1988) para una superred de estructura FCC. Los autores obtienen que un conjunto de 144 puntos especiales para una superred crecida en la dirección (001) se reduce a otro de 12 puntos no equivalentes si el número de átomos en la celda unidad es múltiplo de 4.

Otra manera bastante eficiente de realizar estos promedios consiste en tomar puntos al azar

en la celda unidad del espacio recíproco. Si bien de este modo no se hace uso de las propiedades de simetría del cristal, disminuye el riesgo de tomar puntos equivalentes por simetría con respecto a un barrido homogéneo. En este trabajo realizaremos barridos de la celda primitiva en el espacio recíproco tomando un número fijo de puntos al azar para las distintas superredes consideradas formadas por los mismos materiales. Para tener una estimación del error cometido realizaremos los cálculos para distintos conjuntos de números al azar que seleccionaremos previamente para asegurarnos que la densidad de puntos es suficientemente homogénea en toda la zona.

Una manera de mejorar la precisión en la determinación del nivel de Fermi y por lo tanto de acelerar la convergencia del proceso autoconsistente consiste en asignar a cada estado, en las cercanías del nivel de Fermi, un peso igual a la porción ocupada de volumen del espacio recíproco que representa. Esto puede implementarse ensanchando con una gaussiana cada nivel de energía (Fu, 1983) de modo que el ancho de la gaussiana, σ_0 , sea aproximadamente igual a la dispersión en energía para dos puntos \mathbf{k} vecinos de la superficie de Fermi.

Las densidades de estados de la expresión (15) se escriben, entonces:

$$N_{iv\sigma}(E) = \frac{1}{\sigma_0\sqrt{\pi}} \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}j} |c_{iv\sigma}^j(\mathbf{k})|^2 e^{-\frac{(E-E_{iv\sigma}^j(\mathbf{k}))^2}{\sigma_0^2}} \quad (32)$$

5 PROCESO AUTOCONSISTENTE

Las características del proceso autoconsistente, es decir del camino que se siga para obtener la solución de las ecuaciones 19, 17, 3, 15, 14 dependerán en particular del sistema estudiado. Pero hay ciertas generalidades que vale la pena mencionar.

A continuación transcribimos las expresiones (19) para las energías de sitio:

$$\varepsilon_{i\mu\sigma} = \varepsilon_{i\mu}^0 + \sum_{\nu} (U_{i\mu\nu} \Delta\eta_{i\nu} - \sigma \frac{J_{i\mu\nu}}{2} m_{i\nu}) + V_i^{(MAD)} \quad (33)$$

$$\Delta\eta_{i\nu} = \eta_{i\nu} - \eta_{i\nu}^0$$

donde recordamos que haber tomado los $U_{i\mu\nu}$ y $J_{i\mu\nu}$ iguales para orbitales de la misma simetría implica que al realizar la autoconsistencia no distinguiremos entre las contribuciones de los distintos orbitales d por ejemplo.

La manera usual de proceder consiste en asignar a las $\eta_{i\mu}$ y $m_{i\mu}$ valores iniciales (de entrada) e ir modificando estos valores en función de las $\eta_{i\nu}$ y $m_{i\nu}$ (de salida) que se obtienen después de cada iteración*. Nosotros utilizaremos la siguiente fórmula amortiguada para combinar la entrada (e) y salida (s) de cualquiera de las $\eta_{i\mu}$ o $m_{i\mu}$ (X):

$$X_n^{(e)} = X_{n-1}^{(e)}(1-\epsilon) + X_{n-1}^{(s)}\epsilon \quad (34)$$

donde el subíndice n indica el número de iteración y ϵ es en general un número pequeño. A pesar que las ocupaciones electrónicas y magnetizaciones son tratadas de una manera equivalente es bien distinto el sentido que tiene la autoconsistencia en ambas magnitudes y también el comportamiento que presentan las mismas a lo largo del proceso. La autoconsistencia en las ocupaciones electrónicas tiene el sentido de reducir las transferencias de carga. Esto puede notarse fácilmente inspeccionando la expresión para las energías de sitio. Supongamos que tomamos como ocupaciones de entrada para la primera iteración las ocupaciones paramagnéticas $\eta_{i\nu}^0$. Si para un dado sitio y orbital se obtiene una ocupación de salida mayor, en la siguiente iteración será $\Delta\eta_{i\nu} > 0$, con lo cual la energía de sitio $\varepsilon_{i\mu\sigma}$ correspondiente a dicho orbital se trasladará a energías mayores. Este

* Una iteración comprende los pasos (iii),(iv) (p.13) y requiere varias diagonalizaciones e integraciones.

corrimiento de la banda tenderá a disminuir la ocupación de salida del orbital en cuestión. De este modo las transferencias de carga que se obtienen en la primera iteración son en general una cota para las transferencias finales. Obviamente, en algunos casos particulares en los que la solución final corresponda a una configuración muy diferente de la de partida esta afirmación puede no ser válida. En el caso de la magnetización el resultado de la primera iteración, lejos de proporcionar una cota para su valor final, indica en qué dirección continuará modificándose en las futuras iteraciones. Supongamos que iniciamos el proceso autoconsistente con una magnetización m_0 para una dada banda. Si la magnetización de salida es mayor que m_0 , el desplazamiento relativo de las bandas + y - será también mayor en la siguiente iteración y la magnetización seguirá aumentando monótonamente hasta que el sistema alcance una nueva configuración de equilibrio.

El carácter oscilatorio que presenta la convergencia de las ocupaciones electrónicas por un lado y el carácter monótono de la convergencia en las magnetizaciones por el otro son dos factores que, juntos, aumentan mucho el número de iteraciones necesarias. El primero obliga a tomar un valor muy pequeño de ϵ . Por ejemplo, en superredes que tengan más de 6 sitios por celda ϵ no debe ser mayor que 0.01 al comenzar el proceso autoconsistente, de lo contrario las transferencias de carga cambian de signo al cabo de un par de iteraciones y el sistema se aparta totalmente del equilibrio. Por otra parte, la convergencia en la magnetización requiere en muchos casos un gran número de iteraciones al final del proceso. Una vez que las ocupaciones electrónicas han alcanzado sus valores de equilibrio y puede tomarse un valor más grande de ϵ (por ejemplo 0.5, en el caso del ejemplo anterior) suelen ser aún necesarias muchas iteraciones para arribar a los valores de equilibrio de las magnetizaciones. En la figura 2 se ilustran las características de la autoconsistencia en la magnetización para una superred 2Ni/2Cu. De la figura se desprende que se debe ser muy cuidadoso al decidir qué valor de $|m_n^{(s)} - m_n^{(e)}|$ se acepte como suficientemente pequeño para afirmar que se ha alcanzado la convergencia, pues una diferencia de $0.02 \mu_B$ en la iteración 8 implicaría un error de $0.1 \mu_B$ con respecto a la magnetización de equilibrio. En este caso, hay sólo dos sitios distintos en la celda unidad y se pudo utilizar un procedimiento acelerado de convergencia en las últimas iteraciones para obtener la magnetización de equilibrio: 0.34^{41} . En general tomaremos $0.0001 \mu_B$ como diferencia

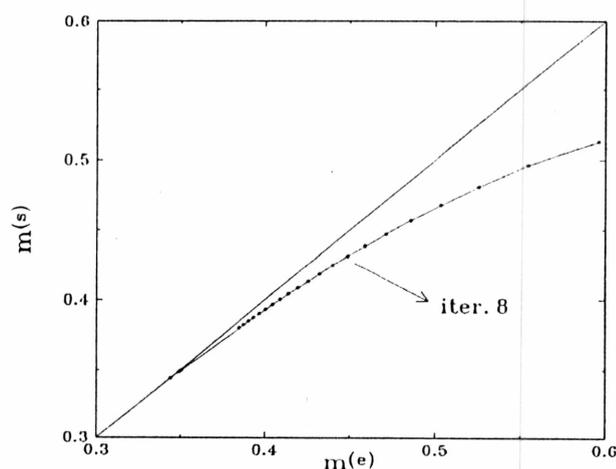


Figura 2 Convergencia de la magnetización en la capa de Ni de una superred 2Ni/2Cu. Los puntos indican iteraciones sucesivas.

aceptable entre la magnetización de entrada y salida. En el capítulo siguiente, cuando tratemos el modelo de Stoner, volveremos sobre el tema de la autoconsistencia en la magnetización.

6 ENERGÍAS TOTALES

Las energías totales son difíciles de calcular en la física del estado sólido. Hace relativamente poco tiempo que se dispone de métodos de cálculo que predicen correctamente las fases más estables de los sólidos. Aún hoy, diferentes cálculos de los denominados *ab-initio* arriban a predicciones opuestas. Como ejemplo pueden citarse los cálculos realizados por Moruzzi (1989) y Häglund (1993) de la estructura electrónica de la fase FCC del hierro. El primero obtuvo que la fase más estable del Fe (FCC) es la paramagnética, mientras que el segundo, utilizando una aproximación diferente para la energía de intercambio y correlación, obtuvo que la más estable es la ferromagnética. Si bien resultaría absurdo pretender terciar en una controversia de este tipo con un hamiltoniano de enlaces fuertes parametrizado, en otras situaciones no tan delicadas, el cálculo de las energías totales puede brindar información cualitativa de interés. En este trabajo hemos decidido calcular energías totales, no para realizar predicciones sino para incorporar un elemento más de análisis y observar, críticamente, en qué situaciones un hamiltoniano de este tipo puede predecir correctamente las fases más estables.

Con las aproximaciones introducidas en la sección 2, la energía total puede expresarse:

$$E_T = \sum_{i\mu\sigma} E_{i\mu\sigma}^T \quad (35)$$

$$E_{i\mu\sigma}^T = \int_{-\infty}^{E_F} E N_{i\mu\sigma}(E) dE - \frac{1}{2} n_{i\mu\sigma} (\epsilon_{i\mu\sigma} - \epsilon_{i\mu}^0) \quad (36)$$

donde el primer término representa la energía de banda y el segundo da la corrección por el doble conteo de la repulsión de los electrones.

La diferencia de energías totales entre distintas fases es muchas veces del mismo orden que la precisión con que se calcula la energía total. Esta precisión viene dada por la dispersión de E_T con los distintos muestreos utilizados en el espacio recíproco. No obstante si se utiliza el mismo muestreo para el cálculo de las distintas fases, se puede estimar bastante mejor la diferencia de energía entre fases ΔE_T .

7 CALCULOS SISTEMATICOS EN FUNCION DEL PARAMETRO J

De todos los parámetros introducidos en este capítulo, J es el único que puede producir cambios importantes en los resultados para pequeñas variaciones. Por esta razón en algunas ocasiones realizaremos nuestros cálculos para varios valores de J y en otras realizaremos un estudio sistemático en función de J, obteniendo curvas $m_{i\mu}(J)$ y $E_{i\mu}^T(J)$ como las que se muestran en la figura 3 para la banda d de una capa de Fe en una superred 2Fe/2Cu en función de J_{Fe} .

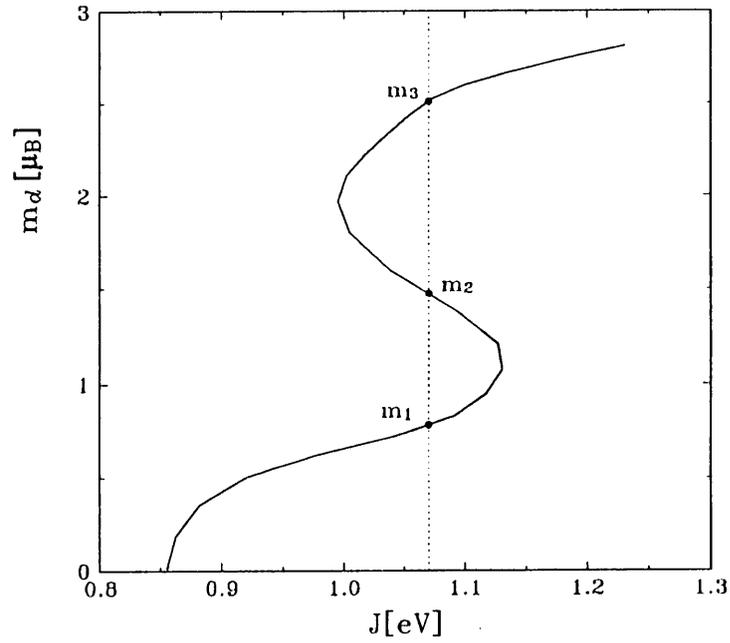
Si $dE_{i\mu}^T/dJ < 0$ la solución es inestable y no es posible hallarla a través del proceso autoconsistente descrito en la sección 5 (ésto se demostrará para el caso del modelo de Stoner en el apéndice I). Por ejemplo, en el caso de la figura 3(a), para $J=1.07\text{eV}$ existen 3 valores posibles para la magnetización: m_1 , m_2 y m_3 pero m_2 no podría nunca ser hallado autoconsistentemente. Si se inicia el proceso con una magnetización m^* tal que $m_1 < m^* < m_2$ se obtendrá la solución m_1 sin importar lo próxima a m_2 que se haya elegido m^* . Del mismo modo se obtendrá m_3 si se parte de una magnetización m^* que se encuentre entre m_2 y m_3 .

En el caso de materiales ferromagnéticos puros o de superredes donde el material cuyo J se desea variar tiene un solo tipo de sitio en la celda es posible obtener las curvas en función de J, aun para los valores inestables, de un modo muy simple que describiremos a continuación. Supongamos que la capa cuyo J se quiere variar es la capa $i=1$. La expresión para el centro de banda correspondiente a los orbitales d de esta capa puede escribirse:

$$\epsilon_{1d\sigma} = \epsilon_{1d}^0 + \sum_{\nu} U_{1d\nu}(\eta_{1\nu} - \eta_{1\nu}^0) + V_1^{(MAD)} - \sigma \frac{\Delta}{2} \quad (37)$$

donde $\Delta = J \cdot m_{1dd}$ (Indicamos $J \equiv J_{1dd}$). Damos un valor fijo a Δ y determinamos autoconsistentemente todas las otras variables, es decir las ocupaciones $\eta_{i\mu}$ y las magnetizaciones m_{id} para $i \neq 1$. Entonces definimos como magnetización de equilibrio para la capa 1 a la magnetización m_{1dd}^s de salida obtenida. Finalmente determinamos $J = \Delta / m_{1dd}^s$. Las curvas de la figura 3 han sido construidas siguiendo este procedimiento y dando valores a Δ en un rango de 0 a 3.46 eV. Se observa que para una variación en J de 0.3 eV la magnetización en la capa de Fe pasa de 0 a un valor superior a los $2.5\mu_B$. Como veremos en el capítulo III esta variación resulta crítica en este caso ya que el valor de J para el Fe, determinado como se explicó en la sección 3, es de 1.16 eV y se encuentra por lo tanto justamente en ese rango de variación.

(a)



(b)

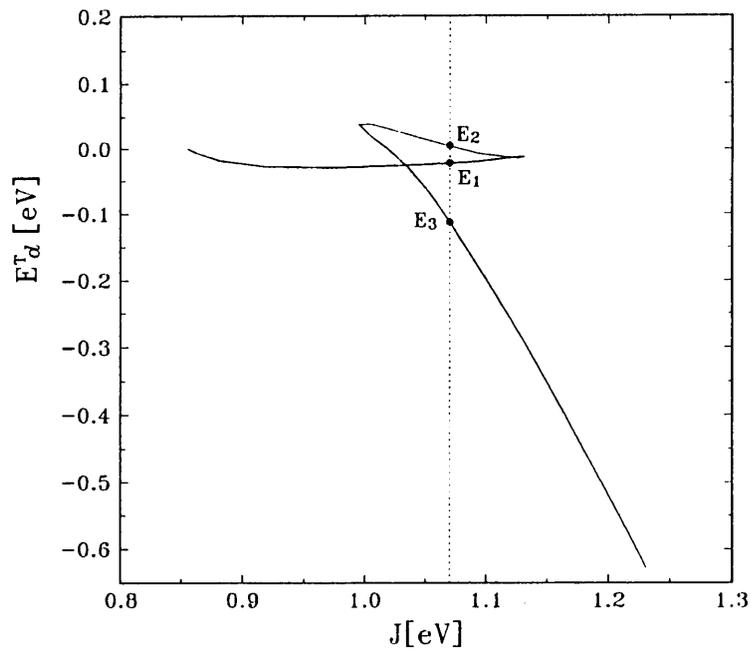


Figura 3 Curvas $m_d(J)$ (a) y $E_d^T(J)$ (b) para la capa de Fe en una superred 2Fe/2Cu. Dando un valor infinitesimal a la separación entre bandas, $\Delta = \epsilon_{d-} - \epsilon_{d+}$, se obtiene el punto inicial: $J=0.86$ eV, $m_d \sim 0$, $E_d^T \sim 0$. Para valores crecientes de Δ las curvas se recorren en el sentido $\rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow$ hasta el valor de $\Delta = 3.46$ eV que corresponde a $J = 1.23$ eV.

1 BANDA S (SIN AUTOCONSISTENCIA EN LA MAGNETIZACION)

- A) Distintas formas de hacer autoconsistencia
- B) Término de Madelung
- C) Resultados
- D) Efectos unidimensionales
- E) Conclusiones

2 BANDA S: AUTOCONSISTENCIA EN LA MAGNETIZACION

3 BANDA D

En este capítulo describimos los pasos sucesivos que fuimos dando hasta llegar al método de cálculo que describimos en el capítulo anterior. Comenzamos considerando una base de un orbital por sitio. La ventaja de utilizar una base tan reducida está en que si se logran describir cualitativamente las propiedades electrónicas se pueden tratar problemas más complejos como el desorden en las interfaces. Modelos de banda s en metales de transición han sido usados por Brouers *et al.* (1975) para cálculos de aleaciones y Hasehawa (1971) para estudiar correlaciones en aleaciones Ni-Fe. En las secciones 2 y 3 incorporamos el tratamiento autoconsistente de la magnetización y la simetría de los orbitales d . En ningún caso pudimos dar una descripción de las propiedades magnéticas de las superredes Ni/Cu que fuera coherente con los últimos resultados experimentales. Recién con la introducción de la banda sp en el capítulo siguiente se brinda una descripción más realista del sistema Ni/Cu.

Sin embargo algunos elementos desarrollados en este capítulo resultan útiles para el estudio de otros sistemas donde la banda sp no juega un rol tan decisivo (Fabricius, 1993a). En estos casos los DEFF (Diagramas de estabilidad de fases ferromagnéticas) que se introducen en la sección 2 son útiles para fijar la ocupación de la banda d de los materiales puros.

Por otra parte, algunos grados de libertad del problema pueden efectivamente separarse. Por ejemplo, es de esperar que el tratamiento de las interacciones electrostáticas de largo alcance no dependa de la base que se utilice para describir la estructura electrónica local. De esta manera, el estudio que realizamos de este problema en las secciones 1)B) y C) será utilizado en el capítulo III. También la discusión sobre la relación entre la densidad de estados paramagnética y la estabilidad de las soluciones ferromagnéticas en base al modelo de Stoner realizada en el apéndice 1 será útil en el capítulo III para algunos análisis cualitativos.

Cabe aclarar que tal vez las secciones 2 y 3 de este capítulo sean demasiado técnicas y muchos de los problemas sutiles que surgen en estos modelos simplificados de banda s y d desaparecen al introducir la banda sp en el capítulo siguiente.

1 BANDA S

El hamiltoniano que usaremos en esta sección tiene las siguientes simplificaciones:

i) Se usa la base más sencilla posible, es decir, se considera a los orbitales d como cinco orbitales de simetría s degenerados. Con esta simplificación pretendemos observar si es posible separar los efectos provenientes de la simetría de la superred de aquellos en los cuales está involucrada la simetría de los distintos orbitales d que serán considerados más adelante.

Los elementos no diagonales para un material puro pueden expresarse en función de un único parámetro:

$$t_{AA} = \langle \phi^A(\mathbf{r}) | \hat{H}_1 | \phi^A(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle \quad (1)$$

que será determinado de manera de reproducir el ancho de la banda d para dicho material puro. Del mismo modo procedemos con t_{BB} y determinamos t_{AB} como el promedio de los anteriores. La interacción entre los electrones, tratada en campo medio como discutimos en el capítulo anterior, puede expresarse en función de la ocupación y magnetización total de los orbitales d por capa, η_i y m_i , y tenemos para las energías de sitio:

$$\varepsilon_{i\mu\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} = \varepsilon_i^0 + \frac{1}{10}(9\tilde{U}_i - 4\tilde{J}_i)\Delta\eta_i - \sigma \frac{1}{10}(\tilde{U}_i + 4\tilde{J}_i)m_i + V_i^{(MAD)} \quad (2)$$

Donde, dado que sólo hay dos valores de referencia ε_i^0 distintos, sólo tendrá sentido el valor de la diferencia de energías: $\varepsilon_A^0 - \varepsilon_B^0$.

ii) Se toma $\tilde{J}_i = 0$ ya que en general es bastante más pequeño que \tilde{U}_i . Además se usa el mismo \tilde{U}_i para átomos tipo A y B (magnéticos y no magnéticos) ya que es de esperar que las integrales intra-atómicas no varíen demasiado a lo largo de la misma serie de transición. Esta aproximación implica que utilizaremos un único parámetro \tilde{U} para describir las transferencias de carga y los efectos magnéticos.

iii) No se realiza autoconsistencia en la magnetización, es decir, se mantiene fija la separación entre las bandas correspondientes a ambos estados del espín. Esta simplificación fue sugerida por Liu (1989) que obtiene buenos resultados para propiedades magnéticas de superficies

utilizando una separación constante entre las bandas mayoritaria y minoritaria obtenida de cálculos moleculares. Siguiendo esta idea haremos $m_i = m_0$ en la ecuación 2, donde m_0 es la magnetización del material puro, y mantendremos este valor fijo mientras realizamos la autoconsistencia en las transferencias de carga.

A) Distintas formas de hacer autoconsistencia

Problema no-magnético

Primero consideramos el problema no magnético, es decir $m_0 = 0$. Antes de utilizar la ecuación (2) para las energías de sitio hemos realizado autoconsistencia en las transferencias de carga con algunas simplificaciones. Cuando se discutan los resultados en C) se verá la necesidad de considerar todos los términos de la ecuación (2) y los inconvenientes que presentan las dos primeras formas de autoconsistencia que introducimos a continuación.

a) Autoconsistencia en promedio.

En este caso se toma para las energías de sitio del material A (y análogamente para las del material B),

$$\varepsilon_i = \varepsilon_A^0 + \frac{9}{10} \tilde{U} \Delta \bar{\eta}_A \quad (3)$$

donde $-\varepsilon \Delta \bar{\eta}_A$ es la transferencia de carga promedio en las N_A capas de material A con respecto al material A puro cuyas energías de sitio son las ε_A^0 . En este caso las energías de sitio de los átomos tipo A son las mismas independientemente de la capa de la superred en que se encuentren.

b) Autoconsistencia capa por capa.

En esta aproximación se toma para las energías de sitio:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \frac{9}{10} \tilde{U} \Delta \eta_i \quad (4)$$

donde $\Delta \eta_i = \eta_i - \eta_i^0$. El supraíndice 0 indica, como siempre, que nos referimos a las ocupaciones electrónicas o energías de sitio del material puro correspondiente al sitio en consideración.

c) Autoconsistencia capa por capa con contribución de Madelung.

Al usar las aproximaciones a) o b), que dan resultados razonables para las transferencias de carga en aleaciones, la transferencia de carga total de las capas tipo A a las capas tipo B (o viceversa) aumenta a medida que crece el número de átomos en la celda unidad, $N_s = N_A + N_B$. Por lo tanto en el caso de la superred resulta necesario tener en cuenta las interacciones electrostáticas de largo alcance. Con este fin introducimos en los elementos diagonales del hamiltoniano un término adicional,

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \frac{9}{10} \tilde{U} \Delta \eta_i + V_i^{(MAD)} \quad (5)$$

que consiste en una suma en el espacio real de potenciales electrostáticos,

$$V_i^{(MAD)} = \sum_{l(\neq i)} V_{il} \quad (6)$$

V_{il} contiene las contribuciones electrón-electrón y electrón-ión entre los átomos situados en \mathbf{R}_i y \mathbf{R}_l .

Problema magnético

Para describir el magnetismo en las superredes utilizamos la ecuación 2, con $m_i = m_0$, para las energías de sitio del elemento magnético y resolvemos el hamiltoniano autoconsistentemente capa por capa incluyendo la contribución de Madelung. Para las energías de sitio de las capas magnéticas tenemos entonces:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{i+} &= \varepsilon_i^0 + \frac{9}{10} \tilde{U} \Delta \eta_i + V_i^{(MAD)} - \frac{\Delta}{2} \\ \varepsilon_{i-} &= \varepsilon_i^0 + \frac{9}{10} \tilde{U} \Delta \eta_i + V_i^{(MAD)} + \frac{\Delta}{2} \end{aligned} \quad (7)$$

Donde $\Delta = \tilde{U} \cdot m_0 / 5$ y m_0 es la magnetización del material magnético puro. Como dijimos antes, utilizamos un único parámetro \tilde{U} para tener en cuenta las transferencias de carga y los efectos magnéticos. El valor de \tilde{U} lo determinamos de modo que se obtenga para el material magnético puro una magnetización m_0 coincidente con la magnetización experimental.

B) Término de Madelung

Hay dos problemas relativos al cálculo de la corrección de Madelung $V_i^{(MAD)}$ que vale la pena considerar. Uno es la elección de una parametrización adecuada para los potenciales V_{ii} y el otro atañe a la convergencia de la suma (6).

Parametrización de V_{ii}

En el límite $r \equiv |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ mucho mayor que el parámetro de red V_{ii} debe ser la interacción coulombiana pura. Por otra parte, V_{ii} debe incluir de alguna manera los efectos de correlación para r pequeños. Tomaremos:

$$V_{ii} = \gamma_{ii} \Delta \eta_i \quad \text{con} \quad \gamma_{ii} = \frac{\tilde{U}}{[1 + (|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| \tilde{U} / e^2)^\tau]^{1/\tau}} \quad (8)$$

Donde \tilde{U} es el mismo parámetro que utilizamos para el término de Hubbard en (5), de este modo cuando r tiende a 0, γ_{ii} tiende a la repulsión coulombiana intra-atómica apantallada, \tilde{U} .

El exponente $\tau=2$ es adecuado en cálculos moleculares (Hoffmann, 1963) donde los valores de \tilde{U} son del orden de 10 eV. En situaciones en que los valores de \tilde{U} son más pequeños (Por ejemplo Giner, 1976 para cálculos de aleaciones) suele utilizarse $\tau=1$. En la sección siguiente discutiremos resultados para ambos valores de τ y veremos que en nuestro caso $\tau=1$ resulta más apropiado.

Convergencia de las sumas de Madelung

El tema de la convergencia de las sumas de Madelung ha sido estudiado extensamente por varios autores y se han propuesto distintas soluciones. El problema es esencialmente el siguiente. Consideremos una muestra cristalina macroscópica perfecta, es decir, un conjunto de N celdas idénticas (con $N > 10^{18}$) que ocupan totalmente una dada región de la red de Bravais. Si la celda unidad no tiene carga neta pero tiene momento dipolar (como ocurre en general en el caso de una superred formada por dos materiales) las sumas del tipo (6) convergen a distintos valores dependiendo de la forma de la muestra. Es decir que el potencial y la energía electrostática dependen en principio de la forma de la muestra y de la celda en la que se los calcula. Pero en la realidad física siempre hay algún tipo de acomodamiento de las cargas superficiales de manera

que el momento dipolar total se cancela y el potencial electrostático en el interior de la muestra se vuelve independiente de la forma de la misma. Esta situación física suele ser modelada por distintos métodos de cálculo para obtener la convergencia de las sumas del tipo (6) que correspondan a la solución deseada del problema (Ewald, 1921; Sholl, 1967). En particular Massidda (1978,1985) ha tratado este tema extensamente. En lo que sigue describiremos de qué manera hemos resuelto nosotros estos problemas de convergencia para el caso de las superredes ya que la geometría por planos de las mismas da lugar a algunas situaciones de interés.

Supondremos que la superred está formada por N_π planos circulares de radio R perpendiculares a la dirección z . La superred contiene un número entero de celdas que tomamos de manera que cada uno de los N_s sitios se encuentre en un plano diferente. Sin embargo, los átomos de la celda unidad no siguen necesariamente la dirección del eje z , por ejemplo, para las superredes Ni/Cu(111) de las que nos ocupamos en este capítulo los átomos de la celda están a lo largo de una línea que forma $35^\circ 16'$ con el eje z . En el límite de N_π y R yendo a infinito la solución del problema debería verificar (i) que todos los átomos pertenecientes al mismo plano tuvieran la misma transferencia de carga, (ii) que todas las celdas fueran equivalentes y (iii) que dentro de una misma celda el sitio i fuera equivalente al sitio $N_A - i + 1$ ($i=1,2,\dots, N_A$) y el $N_A + j$ equivalente al $N_S - j + 1$ ($j=1,2,\dots, N_B$).

Entonces, debido a la periodicidad en el plano xy , podemos reescribir:

$$V_i^{(MAD)} = \sum_q \Gamma_{iq} \Delta \eta_q \quad \text{con} \quad \Gamma_{iq} = \sum_{l \in \text{plano } q} \gamma_{il} \quad (9)$$

Γ_{iq} es una suma sobre todos los sitios del plano q , y la suma sobre q se extiende a los N_π planos que forman la superred. Debido a que las transferencias de carga deberían ser las mismas en todas las celdas podemos reducir aún más la suma sobre q introduciendo una matriz G tal que

$$V_i^{(MAD)} = \sum_{j=1}^N G_{ij} \Delta \eta_j \quad \text{con} \quad G_{ij} = \sum_{p=-N_z}^{N_z} \Gamma_{i,p \times N_s + j} \quad (10)$$

G_{ij} contiene la contribución a la energía electrostática por electrón en el sitio i debida a todos los planos equivalentes cuyos átomos poseen una carga $-e\Delta\eta_j$. $2N_z+1$ es el número de celdas consideradas en la dirección z .

Es fácil ver que $G_{ij} = G_{il}$ con $l = |j-i| + 1$, de manera que podemos expresar los elementos de la matriz G en función de los N_s números $g(l) = G_{il}$. Pero, debido a la simetría en el interior de la celda, para que los $V_i^{(MAD)}$ satisfagan la condición (iii) los $g(l)$ deberían satisfacer la relación:

$$g(l) = g(N_s - l + 2) \quad (11)$$

Para estudiar la convergencia de los $V_i^{(MAD)}$ calculamos los $g(l)$ para superredes de distintas dimensiones. Se ve que sólo tienen sentido las diferencias de los $g(l)$ ya que si se resta una constante a todos ellos se obtienen los mismos $V_i^{(MAD)}$ dada la neutralidad de carga en la celda. Por lo tanto, para cada superred, referimos los $g(l)$ al mínimo de ellos que de este modo resulta nulo. Entonces podemos estudiar la convergencia observando los valores de los $g(l)$ restantes para valores crecientes de N_x y N_z ($2N_x + 1$ y $2N_z + 1$ son los números de celdas consideradas en las direcciones x y z respectivamente). Los resultados obtenidos pueden resumirse de la siguiente manera: Si $N_z \leq N_x$, los $g(l)$ convergen a valores diferentes si se varía la relación N_z/N_x y la ecuación (11) no se verifica. Si $N_z \geq N_x$, $g(l)$ converge al mismo valor independientemente de la relación N_z/N_x y se verifica la ec. (11). Por lo tanto los resultados obtenidos dependen de la manera en que se toma el límite. En la tabla I mostramos como ejemplo los valores de $g(l)$ para una superred con $N_s = 8$ para distintas relaciones N_x vs. N_z . Los resultados para $N_z \leq N_x$ sugieren cierta inconsistencia con las hipótesis (i)-(iii) ya que de ellas se deduce la ec. (11) que, como vimos, no es satisfecha en general por los $g(l)$. Con el fin de indagar esta cuestión hemos realizado un cálculo diferente para un cristal finito, compuesto como antes por un número entero de celdas, pero sin suponer periodicidad según z . Es decir, sin tomar como ciertas necesariamente a las hipótesis (ii) y (iii). Evidentemente, resolver autoconsistentemente un problema con tantos grados de libertad es demasiado engorroso aun para el hamiltoniano sencillo de banda s introducido en este capítulo. Por esta razón simplificaremos aún más el problema y consideraremos un modelo de banda rígida rectangular. Es decir que en cada sitio la densidad de estados $N_i(E)$ es un rectángulo de ancho W_i y altura $10/W_i$ centrado en ε_i , donde el ancho de banda es W_A o W_B según el sitio i corresponda a un átomo tipo A o B y ε_i viene dada por la expresión (5) con $V_i^{(MAD)}$ de la expresión (9). La obtención del nivel de Fermi y de las N_π transferencias de carga $\Delta\eta_j$, solución del problema, implican la diagonalización de una única matriz de $(N_\pi + 1) \cdot (N_\pi + 1)$. Los resultados obtenidos presentan las siguientes características a destacar: 1) Existe un efecto de borde que cancela las transferencias de carga en las $N_B/2$ capas superiores del cristal y en las $N_A/2$ inferiores. 2) Unas pocas celdas hacia adentro del borde las transferencias de carga, $\Delta\eta_j$, ya toman los mismos valores que en la celda central y cumplen con las propiedades (i)-(iii). 3) Estos valores de las $\Delta\eta_j$ en la

a) $N_x=20$

N_z	$g(i)$ (en eV)							
	$i=1$	2	3	4	5	6	7	8
20	5.12	5.37	2.93	0.90	0.00	0.46	2.05	4.04
40	4.80	5.06	2.69	0.75	0.00	0.64	2.45	4.72
80	4.71	4.98	2.62	0.72	0.00	0.69	2.56	4.89
160	4.69	4.96	2.60	0.71	0.00	0.70	2.59	4.94
240	4.69	4.96	2.60	0.71	0.00	0.70	2.60	4.95

b) $N_x=40$

N_z	$g(i)$ (en eV)							
	$i=1$	2	3	4	5	6	7	8
40	5.15	5.39	2.95	0.91	0.00	0.44	2.02	3.99
80	4.80	5.07	2.69	0.76	0.00	0.64	2.45	4.71
160	4.71	4.98	2.62	0.72	0.00	0.69	2.56	4.89
240	4.70	4.97	2.61	0.71	0.00	0.70	2.58	4.93
480	4.69	4.96	2.60	0.71	0.00	0.70	2.60	4.95

Tabla I Convergencia de $g(l)$ para una superred FCC(111) con $N_x=8$ y parámetro de red $a=3.52\text{\AA}$. Para γ_{II} se utilizó la expresión (8) con $\tau=1$ y $\tilde{U}=1.7eV$.

celda central son independientes de N_x y de N_z con tal que N_x y N_z se mantengan suficientemente grandes.

Por lo tanto observamos que la solución física del problema, si uno no impone la periodicidad según z , converge rápidamente y salvo en unas pocas capas superficiales cumple con las condiciones de simetría esperadas. Un hecho a destacar es que a pesar de lo sencillo del modelo se observa el acomodamiento de las cargas superficiales de la muestra que al comienzo de esta sección mencionamos como una característica de los sistemas reales. La pregunta que surge a esta altura es cómo obtener la solución correcta sin necesidad de plantear las ecuaciones para todo el cristal. El hecho que $g(l)$ cumpla con las propiedades de convergencia y simetría correctas en el límite $N_z \gg N_x$ sugiere explorar la solución al problema periódico con el $g(l)$ calculado en ese límite. Hemos resuelto este problema con el modelo de banda rígida rectangular y hemos obtenido para las transferencias de carga los mismos valores que se obtenían para la celda central en el problema no-periódico.

Entendemos que las propiedades estudiadas en esta sección son características de la dependencia $1/r$ de la interacción coulombiana y de la estructura por planos de la superred y no dependen del modelo de banda rígida que hemos utilizado para resolver el problema. Por lo tanto todos los cálculos de sistemas periódicos que aparecen en esta tesis se han realizado evaluando las sumas de Madelung en el límite $N_z \gg N_x$ a través de la ec. (10).

C) Resultados

Aplicaremos el modelo descrito en esta sección a superredes de Ni/Cu crecidas en la dirección (111) con estructura FCC. Asignaremos a los parámetros los siguientes valores: Para las ocupaciones electrónicas de la banda d de los materiales puros tomaremos $\eta_{Ni}^0 = 8.6$ y $\eta_{Cu}^0 = 9.6$ considerando que la ocupación de la banda sp en la primera serie de los metales de transición es aproximadamente 1.4 en todos los casos (Andersen, 1985). Los elementos no diagonales los obtenemos de los anchos de banda de Moruzzi (1978), $t_{NiNi} = 0.307\text{eV}$ y $t_{CuCu} = 0.230\text{eV}$ y para la diferencia de las energías de sitio tomamos $\varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Ni}^0 = -1.1\text{eV}$ de modo que la posición relativa de las bandas d en nuestro modelo sea similar a la que dan los cálculos *ab-initio* teniendo en cuenta que los niveles de Fermi del Ni y el Cu son muy semejantes (Andersen, 1985; Skriver, 1992). A \tilde{U} le asignamos el valor 1.7eV con el cual obtenemos para el Ni puro: $m_{Ni} = m_{ONi} = 0.59\mu_B$. Para el parámetro de red tomamos $a = 3.52\text{Å}$. Los promedios en el espacio recíproco los realizamos utilizando 1000 y 500 puntos al azar en los casos magnético y no-magnético respectivamente, en estas condiciones el error en las transferencias de carga no excede, en general, los 0.03e.

Problema no-magnético

En la tabla II se muestran los resultados obtenidos usando los distintos tipos de autoconsistencia para el caso particular de una superred con $N_{Ni} = N_{Cu} = 4$. $i=1$ indica la capa interfacial y los valores crecientes de i indican las capas interiores. Se ve que los modelos (a) y (b) dan resultados similares para las transferencias de carga en cada capa y para los promedios, pero la autoconsistencia local disminuye las fluctuaciones de carga en el Ni con respecto a los resultados obtenidos haciendo autoconsistencia en promedio. La introducción de la contribución de Madelung con $\tau=2$ produce unas transferencias de carga que en promedio son similares a las obtenidas en (a) y (b) pero da lugar a grandes fluctuaciones en las capas de Ni. El perfil de transferencias de carga que se obtiene con $\tau=1$ tiene la misma forma que los obtenidos por Leuken (1990) para superredes de Nb/Zr con cálculos de LAPW. Por otra parte, los valores que se obtienen para las transferencias de carga en este caso son del mismo orden de magnitud que los que obtienen Giner

		a		b		c($\tau=2$)		c($\tau=1$)	
		$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$
Cu	1	0.20		0.24		0.22		0.19	
	2	0.37	0.29	0.37	0.31	0.34	0.28	0.03	0.11
Ni	1	-0.12		-0.29		-1.42		-0.35	
	2	-0.45	-0.29	-0.32	-0.31	0.86	-0.28	0.13	-0.11

Tabla II Transferencias de carga en una superred 4Ni/4Cu usando diferentes aproximaciones para las energías de sitio, (a) autoconsistencia en promedio, (b) autoconsistencia capa por capa, (c) autoconsistencia capa por capa con término de Madelung. $\Delta\eta_i = \eta_i - \eta_i^0$ y $\Delta\bar{\eta}$ es la transferencia de carga promedio por átomo de un mismo tipo en unidades de e .

et al. (1976) para aleaciones entre metales de transición y Jarlborg y Freeman para superredes de Ni/Cu (1982). Las transferencias de carga utilizando el modelo (c) con $\tau=1$ son mucho menores en promedio que en los otros casos y se concentran esencialmente en la interfaz. Si bien usando $\tau=2$ las transferencias de carga promedio disminuirían al aumentar el número de capas N_s , esto ocurriría muy lentamente y produciendo enormes fluctuaciones en las interfaces que no son aceptables físicamente. El problema se genera por el lento decaimiento de $\gamma(r)$ para el valor de \tilde{U} que estamos utilizando. Por ejemplo, a la distancia de primeros vecinos, $\gamma(r=d)=0.96\tilde{U}$ para $\tau=2$ mientras que $\gamma(r=d)=0.77\tilde{U}$ para $\tau=1$. Para valores de \tilde{U} del orden de 10eV, como es usual en los cálculos moleculares, ambas parametrizaciones resultan igualmente apropiadas.

Un aspecto importante, que no es evidente al analizar los resultados para una superred con $N_s=8$, es que las transferencias de carga que se obtienen con los modelos (a) y (b) no tienden a cero en el interior de la celda cuando se aumenta N_s , como sería esperable físicamente. En la tabla III se comparan resultados para una superred con $N_{Ni} = N_{Cu} = 8$ obtenidos con los modelos (b) y (c) con $\tau=1$ donde se ve claramente el efecto del Madelung. Cabe aclarar que

		b		c($\tau=1$)	
		$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$
Cu	1	0.21		0.21	
	2	0.36		0.08	
	3	0.38	0.33 ⁵	-0.06	0.05 ⁵
	4	0.39		-0.01	
Ni	1	-0.31		-0.32	
	2	-0.36		0.08	
	3	-0.33	-0.33 ⁵	0.03	-0.05 ⁵
	4	-0.34		-0.01	

Tabla III Transferencias de carga en una superred 8Ni/8Cu.

en este último caso no hemos realizado un barrido al azar sino que hemos utilizado 10 puntos

especiales de la zona de Brillouin (Ren, 1988) con el fin de disminuir el tiempo de cálculo. La dificultad, que hace prácticamente imposible la obtención de la solución autoconsistente usando 500 puntos, se presenta por la dimensión de los elementos de la matriz G cuando crece el tamaño de la celda. La máxima diferencia entre dos $g(l)$, que para $N_s = 4$ era de 5eV, es en este caso de 27eV. La fuerte dependencia de los centros de banda con las ocupaciones electrónicas obliga a realizar la autoconsistencia partiendo de transferencias de carga nulas y combinando apenas un uno por mil de la salida con la entrada en cada iteración. De todas maneras este ejemplo tiene solamente la finalidad de verificar que el modelo elegido tienda al límite correcto. Nuestro interés está centrado en estudiar superredes con unas pocas capas. Es en estos casos donde las propiedades del nuevo material suelen presentar características diferentes a los materiales puros que lo componen.

De aquí en más, teniendo en cuenta las consideraciones previas, todos los resultados que se presentan han sido obtenidos usando el modelo (c) con $\tau = 1$.

En la tabla IV se muestran los resultados obtenidos para superredes con un número creciente de capas de Ni y Cu. Se ve que la transferencia de carga promedio disminuye cuando N_s aumenta mientras que la transferencia de carga total entre los dos materiales permanece más o menos constante. Cuando N_s aumenta, la transferencia de carga se va concentrando en las capas de las interfaces.

		$N_{Cu} = N_{Ni} = 3$		$N_{Cu} = N_{Ni} = 4$		$N_{Cu} = N_{Ni} = 5$	
	i	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$
Cu	1	0.15	0.16	0.19	0.11	0.21	0.09
	2	0.17		0.03		0.06	
	3					-0.09	
Ni	1	-0.31	-0.16	-0.35	-0.11	-0.33	-0.09
	2	0.14		0.13		0.06	
	3					0.09	
		$\Delta\eta = 0.48$		$\Delta\eta = 0.44$		$\Delta\eta = 0.45$	

Tabla IV Transferencias de carga en superredes Ni/Cu en función de la longitud de modulación usando la aproximación (c), $\tau = 1$; $\Delta\eta$ = valor absoluto de la transferencia de carga total de un material hacia el otro en unidades de e .

En la tabla V se estudia el efecto de la composición. Se ve que las transferencias de carga totales son un poco más grandes cuando el número de capas de Ni es mayor que el de capas de Cu y que se concentran fundamentalmente en las interfaces como antes.

		$N_{Cu}=2, N_{Ni}=6$		$N_{Cu}=3, N_{Ni}=5$		$N_{Cu}=N_{Ni}=4$	
	i	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$
Cu	1	0.26	0.26	0.19	0.19	0.19	0.11
	2			0.16		0.03	
	3						
Ni	1	-0.32	-0.09	-0.39	-0.11	-0.35	-0.11
	2	0.00		0.06		0.13	
	3	0.06		0.12			
		$\Delta\eta=0.52$		$\Delta\eta=0.53$		$\Delta\eta=0.44$	
		$N_{Cu}=5, N_{Ni}=3$		$N_{Cu}=6, N_{Ni}=2$			
	i	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\bar{\eta}$		
Cu	1	0.21	0.08	0.21	0.08		
	2	0.07		0.1			
	3	-0.13		-0.08			
Ni	1	-0.26	-0.14	-0.24	-0.24		
	2	0.09					
	3						
		$\Delta\eta=0.43$		$\Delta\eta=0.48$			

Tabla V Idem tabla IV pero en función de la composición.

Problema magnético

En la tabla VI se muestran los valores obtenidos para la magnetización en superredes que tienen el mismo número de capas de Ni y Cu. Se ve que, con el modelo utilizado, la magnetización aumenta en las interfaces de Ni con respecto al valor del Ni puro, mientras que disminuye en las capas interiores de Ni. La magnetización promedio por átomo de Ni es mayor que en el material puro y es prácticamente la misma en todos los casos estudiados.

		$N_{Cu} = N_{Ni} = 3$		$N_{Cu} = N_{Ni} = 4$		$N_{Cu} = N_{Ni} = 5$	
	i	$\Delta\eta_i$	m_i	$\Delta\eta_i$	m_i	$\Delta\eta_i$	m_i
Cu	1	0.16	0.05	0.19	0.06	0.21	0.05
	2	0.17	-0.02	0.04	-0.07	0.06	-0.05
	3					-0.10	-0.10
Ni	1	-0.34	0.86	-0.36	0.98	-0.33	0.98
	2	0.19	0.49	0.13	0.51	0.06	0.55
	3					0.09	0.48
		$\bar{m}_{Ni}=0.76$		$\bar{m}_{Ni}=0.74$		$\bar{m}_{Ni}=0.69$	

Tabla VI Magnetizaciones locales en función de la longitud de modulación en superredes Ni/Cu. m_i indica la magnetización en la capa i en unidades de μ_B . \bar{m}_{Ni} es la magnetización promedio por átomo de Ni.

En la tabla VII se muestran los resultados para superredes con $N_{Ni} = 3$ y diferentes valores de N_{Cu} . Los resultados obtenidos son prácticamente independientes del número de capas de Cu

		$N_{Cu} = 1$		$N_{Cu} = 2$		$N_{Cu} = 3$	
	i	$\Delta\eta_i$	m_i	$\Delta\eta_i$	m_i	$\Delta\eta_i$	m_i
Cu	1	0.28	0.04	0.26	0.05	0.16	0.05
	2					0.17	-0.02
Ni	1	-0.11	0.79	-0.32	0.88	-0.34	0.86
	2	-0.06	0.67	0.11	0.53	0.19	0.49
		$\bar{m}_{Ni}=0.76$		$\bar{m}_{Ni}=0.80$		$\bar{m}_{Ni}=0.76$	
		$N_{Cu} = 4$		$N_{Cu} = 5$			
	i	$\Delta\eta_i$	m_i	$\Delta\eta_i$	m_i		
Cu	1	0.19	0.05	0.20	0.04		
	2	0.03	-0.00	0.07	-0.02		
	3			-0.11	-0.04		
Ni	1	-0.30	0.86	-0.28	0.87		
	2	0.16	0.49	0.13	0.49		
		$\bar{m}_{Ni}=0.77$		$\bar{m}_{Ni}=0.75$			

Tabla VII Idem tabla VI pero en función del número de capas de Cu para un número fijo de capas de Ni. $N_{Ni} = 3$.

Para entender el origen del incremento de la magnetización en las interfaces comparamos, en la fig.1, las densidades locales de estados del Ni y Cu puros con las correspondientes a la superred con $N_{Ni} = N_{Cu} = 3$. Se ve que en la superred la densidad de estados local correspondiente a la capa de la interfaz de Ni a la altura del nivel de Fermi es mayor que en el Ni puro. Esto explica el aumento de la magnetización ya que, para una misma separación Δ de las bandas + y -, un aumento de la densidad de estados en el nivel de Fermi implicará un aumento en la diferencia de las ocupaciones n_+ y n_- . Sin embargo, el aumento de la densidad de estados del Ni en el nivel de Fermi puede deberse a un angostamiento de la banda originado por el contacto con el Cu que tiene un ancho de banda menor o bien a una cuestión propia de la simetría de la superred entre los dos materiales. Para separar estos dos efectos hemos calculado nuevamente este último ejemplo pero tomando $t_{CuCu} = t_{CuNi} = t_{NiNi} = 0.307 eV$. De los resultados obtenidos, que se muestran en la tabla VIII, se ve que el aumento en la magnetización es prácticamente independiente del ancho de la banda d . Evidentemente, el aumento de la densidad de estados local del Ni en la interfaz es una propiedad característica de la estructura y simetría de la superred dentro del modelo que estamos utilizando. En la sección siguiente veremos que este efecto puede entenderse a partir de un análisis unidimensional.

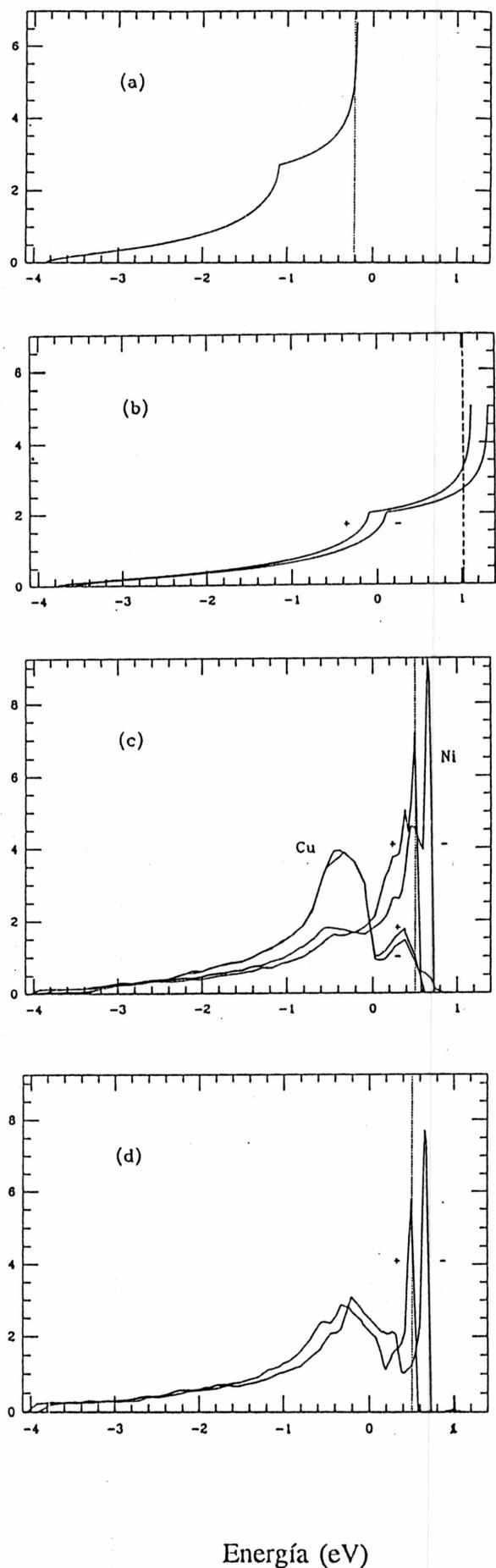
La densidad de estados local de la segunda capa de Ni presenta una marcada depresión. Mientras que el nivel de Fermi cae en un pico de la banda mayoritaria para ambas capas, la de la interfaz y la interior, en este último caso cae en un valle de la banda minoritaria. Esto da origen a un decrecimiento de la magnetización en la capa interior de Ni respecto al material puro y a la capa de la interfaz.

		$N_{Cu} = N_{Ni} = 3$		$N_{Cu} = N_{Ni} = 4$	
i		$\Delta\eta_i$	m_i	$\Delta\eta_i$	m_i
Cu	1	0.12	0.06	0.13	0.07
	2	0.14	-0.00	0.04	-0.03
Ni	1	-0.26	0.82	-0.26	0.94
	2	0.14	0.48	0.09	0.50
		$\bar{m}_{Ni} = 0.75$		$\bar{m}_{Ni} = 0.74$	

Tabla VIII Magnetizaciones locales para dos superredes con $t_{CuCu} = t_{CuNi} = t_{NiNi} = 0.307 eV$.

Figura 1 Densidades locales de estados por espín de (a) Cu puro, (b) Ni puro, "+" indica la banda mayoritaria y "-" la minoritaria, (c) interfaces de Cu y Ni en una superred de Cu/Ni con $N_{Cu} = N_{Ni} = 3$, (d) capa interior de Ni en la misma superred. La línea de puntos indica la posición del nivel de Fermi.

N(E) (estados / átomo-eV)



D) Efectos Unidimensionales

La forma de las densidades locales de estados de la superred cerca del nivel de Fermi, que determina el aumento de la magnetización en la interfaz de Ni, puede entenderse a partir del estudio de una cadena unidimensional de dos tipos de átomos.

Las bandas de energía en la aproximación de enlaces fuertes para una cadena ABABA... se pueden obtener analíticamente:

$$\varepsilon^{\pm}(k_z) = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{2}\right)^2 + 4t^2 \cos^2(k_z a)} \quad (12)$$

donde ε_A y ε_B son las energías de sitio de los átomos A y B, t es la integral de salto y a la separación entre los átomos A y B de la cadena que hemos supuesto orientada en la dirección z .

En la fig. 2 se comparan las bandas de energía de esta cadena con las de una cadena formada solamente por átomos A dando a los parámetros los valores: $t=1$, $a=1$, $\varepsilon_A=0$, $\varepsilon_B=-3$. Vemos que en la cadena AB hay un gap entre las energías de sitio de los dos átomos y que las dos bandas unidas dan una banda más angosta que $4t$ (ancho de la cadena AA). Es fácil ver que

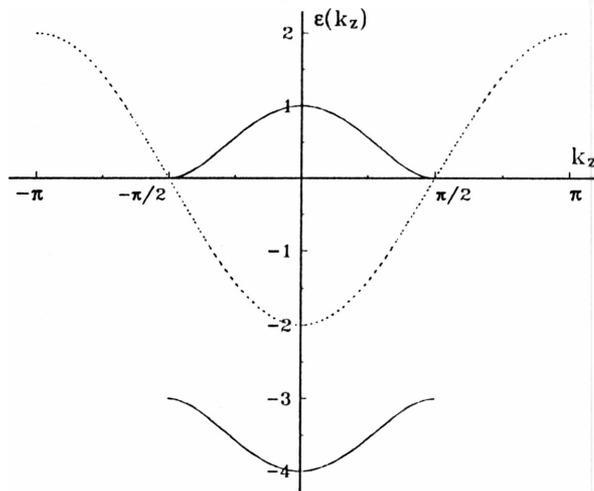


Figura 2 Bandas de energía de una cadena unidimensional AA (línea punteada) y AB (línea llena).

estas características son independientes del valor que se dé a los parámetros. Hemos elegido los parámetros de modo que $(\varepsilon_A - \varepsilon_B)/t$ sea más o menos igual que en las superredes que estudiamos en C).

Veamos en qué puede sernos útil este ejemplo. En la figura 3(a) mostramos en línea llena la densidad local de estados en los sitios A para la cadena AB del ejemplo anterior y en línea punteada la densidad de estados de la cadena AA. En la figura 3(b) hemos superpuesto las

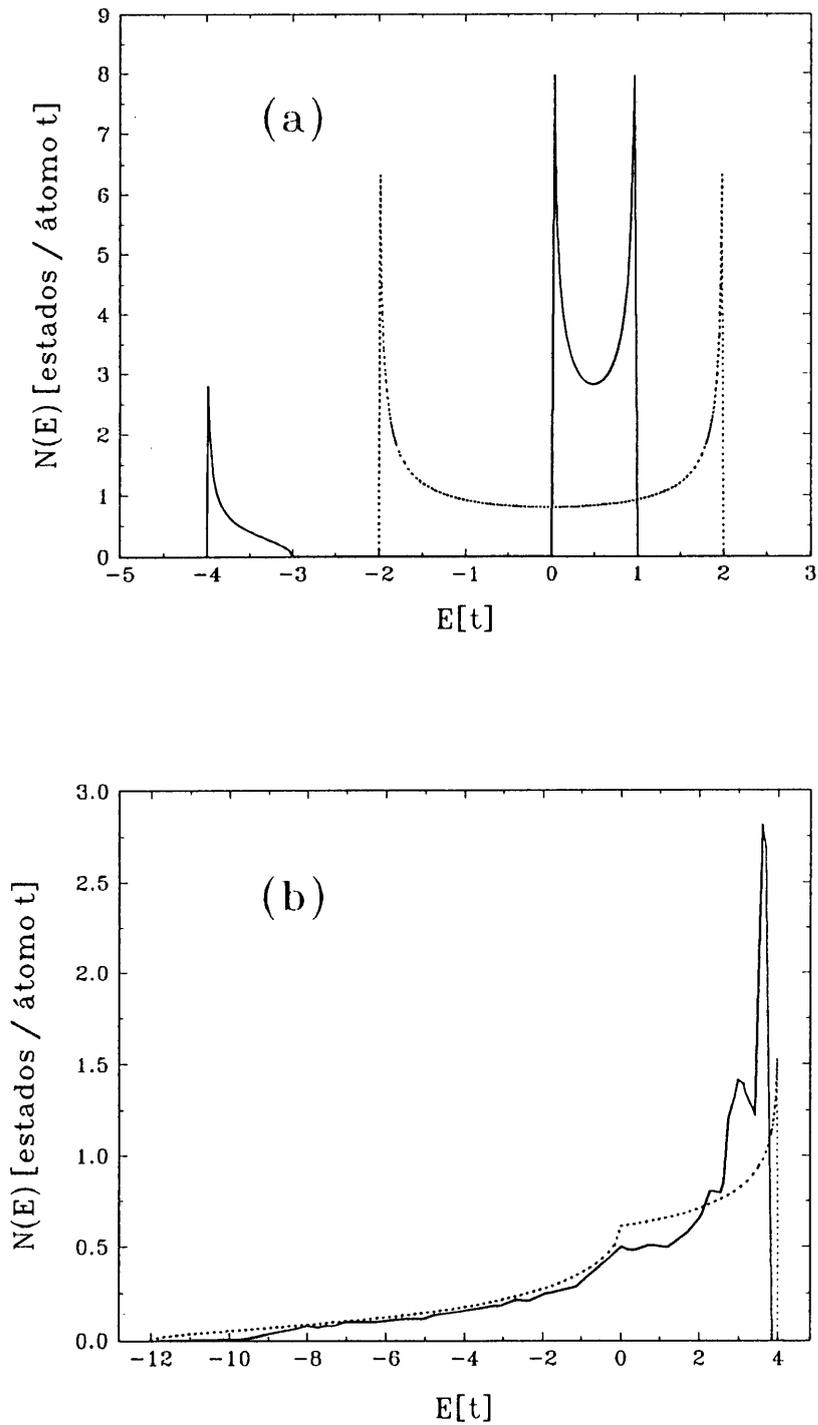


Figura 3 (a) Densidades locales de estados por espín en un sitio A de una cadena unidimensional AA (línea punteada) y de una cadena AB (línea llena), (b) densidades locales de estados de la banda minoritaria en un sitio de Ni correspondientes al Ni puro (línea punteada) y a la capa de Ni de la interfaz en una superred $3\text{Ni}/3\text{Cu}$ (línea llena).

densidades de estados de la banda minoritaria del Ni de las figuras 1(b) (línea punteada) y 1(c) (línea llena) haciendo coincidir sus centros de banda para facilitar su comparación. En la figura 3(a) vemos que el efecto en los átomos tipo A al formar una cadena con átomos B (más allá del pico pequeño que aparece a energías ε_B) es concentrar los estados posibles en una pequeña franja de energías mayores que ε_A . En la fig. 3(b) vemos que al pasar del material puro a la superred, si bien no se abre ningún gap debido a las interacciones con los vecinos, hay una redistribución de los estados electrónicos en la misma dirección que en el caso de la cadena. Una diferencia a remarcar es que el efecto en lugar de estar centrado en ε_A ocurre en $\varepsilon_A + 2$.

Siguiendo con esta forma cualitativa de interpretación resulta instructivo analizar una superred con estructura cúbica simple porque en ese caso las bandas del plano se pueden desacoplar de la banda en la dirección k_z y es más fácil visualizar el efecto que en las otras redes de 3D. En la aproximación de enlaces fuertes a primeros vecinos las bandas de energía para una red cúbica simple vienen dadas por la expresión:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_A - 2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \quad (13)$$

Para una superred de planos A y B perpendiculares a la dirección z que tengan esta estructura, si suponemos que todas las integrales de salto son iguales, tenemos:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{+/-}(\mathbf{k}) &= -2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) + \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{2}\right)^2 + 4t^2 \cos^2(k_z a)} \\ &= \varepsilon_2(k_x, k_y) + \varepsilon_1(k_z) \end{aligned} \quad (14)$$

donde hemos separado explícitamente en los autovalores la parte bidimensional ε_2 , de la unidimensional ε_1 . Además se ve que ε_2 es igual en la red C.S. y en la superred (a menos de la cte. ε_A que tomamos igual a cero) y que ε_1 es igual en la cadena unidimensional AB y en la superred.

Por otra parte, es fácil ver que cuando los autovalores admiten la separación de la expresión (14), la densidad de estados del sólido por orbital se puede escribir como la convolución de las densidades de estados de la red bidimensional con autovalores ε_2 y la unidimensional de autovalores ε_1 , es decir:

$$N_{3D}(E) = \int N_{1D}(E') N_{2D}(E-E') dE' \quad (15)$$

A esta altura estamos en condiciones de predecir los cambios en la densidad de estados de la superred a partir del ejemplo que estudiamos antes de la cadena unidimensional. La red cúbica simple y la superred AB tienen la misma estructura bidimensional (una red cuadrada) de modo que tenemos:

$$N_{3D}^{AB}(E) - N_{3D}^A(E) = \int (N_{1D}^{AB}(E') - N_{1D}^A(E')) N_{2D}(E-E') dE' \quad (16)$$

donde $N_{3D}^{AB}(E)$ es la densidad de estados local en un plano tipo A de la superred (hemos omitido un subíndice A para no complicar la notación), $N_{3D}^A(E)$ es la densidad de estados del material A puro, $N_{1D}^{AB}(E)$ es la densidad de estados local en un sitio A de la cadena unidimensional AB, $N_{1D}^A(E)$ es la densidad de estados de la cadena A y $N_{2D}(E)$ es la densidad de estados por orbital de la red cuadrada de átomos A.

La densidad de estados de la red cuadrada se muestra en la figura 4. Podemos aproximar crudamente esta densidad de estados por una delta de Dirac en el origen más una constante. Con esta aproximación, la diferencia entre las densidades de estados en tres dimensiones en el rango de energías $(-2,2)$ es básicamente proporcional a la diferencia de las densidades unidimensionales. En la figura 5(a) comparamos las densidades de estados de la red cúbica simple con la de la superred para los mismos valores de los parámetros que en la fig.3(a). En la figura 5(b) comparamos la diferencia de las curvas graficadas en 5(a): $N_{3D}^{AB}(E) - N_{3D}^A(E)$ con la diferencia de las curvas de la figura 3(a): $(N_{1D}^{AB}(E) - N_{1D}^A(E)) \cdot \alpha$ donde $\alpha = 1/7$ es el peso asignado al pico en el origen. Vemos que en líneas generales, en el rango $(-2,2)$ se verifica nuestra afirmación,

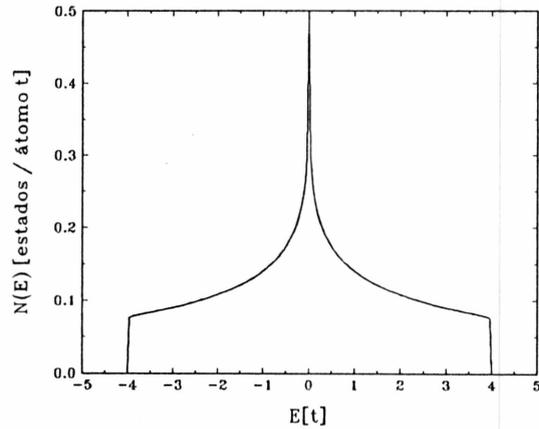


Figura 4 Densidad de estados de una red cuadrada.

$$\Delta N_{3D}(E) \sim \alpha \cdot \Delta N_{1D}(E-E_0) \quad (17)$$

donde por $\Delta N_{3D}(E)$ y $\Delta N_{1D}(E)$ denotamos la diferencia de las densidades de estados en tres y una

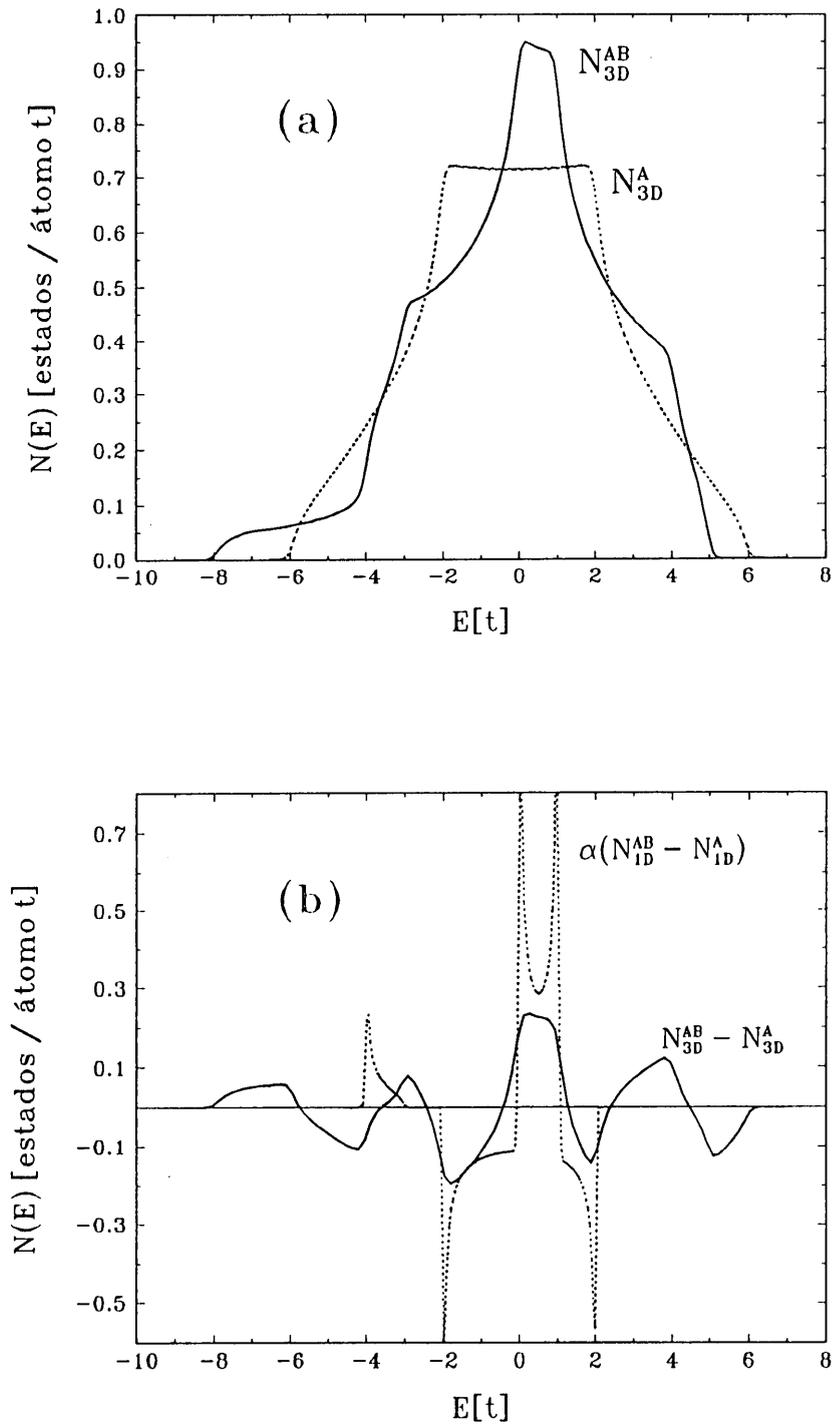


Figura 5 (a) En línea llena: densidad de estados local por espín para los sitios A en una superred ABAB... con estructura cúbica simple (001) para los mismos parámetros que la fig.3(a); línea de puntos: densidad de estados de una red cúbica simple de átomos A. (b) Línea llena: diferencia de las curvas de la fig.5(a); línea de puntos: diferencia de las curvas de la figura 3(a). $\alpha=0.13$.

dimensión, E_0 indica la posición del pico de la densidad de estados bidimensional y α el peso que asignamos a dicho pico.

En el caso de una superred con estructura FCC(111) no es posible efectuar una separación análoga a la de la expresión (14). Podríamos definir $\varepsilon_2(k_x, k_y)$ como la parte de los autovalores que corresponde a una red hexagonal, pero ε_1 dependería también de k_x y k_y . Sin embargo, el cambio que experimenta la densidad de estados del Ni en la superred FCC(111) con respecto al material puro se puede describir bastante bien con la expresión (17).

En la figura 6 graficamos la densidad de estados para la red hexagonal con $t=1$ y $\varepsilon_A=0$. Se ve que en este caso $N_2(E)$ tiene un pico pronunciado en $E=E_0=2$, por lo tanto la ecuación (17) sugiere que el efecto que en la superred con estructura cúbica simple se observa en el rango $(-2,2)$ debería observarse en la superred en el rango $(0,4)$. Esto explica, de alguna manera, las semejanzas que encontramos entre la cadena unidimensional y la superred FCC(111) 3Ni/3Cu cuando discutimos la figura 3.

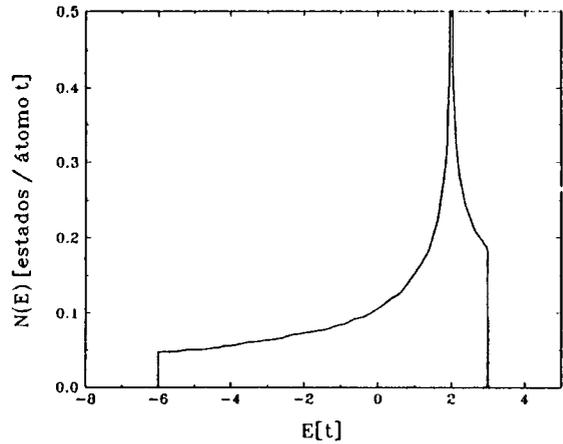


Figura 6 Densidad de estados de una red hexagonal.

E) Conclusiones

En esta sección hemos presentado y analizado cualitativamente resultados de cálculos de transferencias de carga y magnetizaciones en superredes de Ni/Cu crecidas en la dirección (111). En una primera aproximación hemos mantenido fija la ocupación de la banda sp , es decir que sólo hemos tenido en cuenta la contribución de la banda d . Con el fin de simplificar aún más el problema hemos reemplazado a los orbitales d por cinco orbitales s degenerados.

Hemos mostrado que en el caso de una superred, al utilizar un hamiltoniano de enlaces fuertes, es necesario tener en cuenta los efectos electrostáticos de largo alcance debido a las transferencias de carga de un metal hacia el otro. Hemos tratado estas transferencias de carga autoconsistentemente introduciendo un término de Madelung en los elementos diagonales del hamiltoniano. Con este procedimiento obtuvimos un perfil oscilatorio y amortiguado para las transferencias de carga que tienden a cero suficientemente lejos de las interfaces. El mismo tipo de comportamiento ha sido encontrado por Leuken *et al.* (1990) realizando cálculos *ab-initio* en superredes de Nb/Zr. Nuestros resultados no dependen fuertemente del número de capas ni de la composición pero la transferencia de carga promedio disminuye cuando la longitud de modulación aumenta.

Cuando comenzamos estos cálculos existía una aparente evidencia experimental de un endurecimiento de las constantes elásticas de las superredes Ni/Cu(111) con respecto a los materiales puros a la que se llamó efecto supermódulo (Tsakalakos, 1982). Una de las posibles explicaciones a dicho efecto (Huberman, 1989) suponía una distribución uniforme de transferencias de carga en el interior de las superredes. Los resultados experimentales posteriores fueron bastante contradictorios con respecto a la existencia de anomalías elásticas en superredes Ni/Cu pero en general parecen indicar que si existe algún efecto es pequeño y no como se pensó en un principio (Schuller, 1990). Los resultados de esta sección parecen confirmar este último resultado ya que es difícil imaginar un perfil constante para las transferencias de carga en el interior de las superredes. Por otra parte la variación de las propiedades electrónicas con las tensiones, tenida en cuenta al cambiar los valores de las integrales de salto, no parece ser significativa.

Con respecto a la magnetización, obtuvimos que la misma aumenta en la capa de Ni de la interfaz y tiene una tendencia oscilatoria hacia las capas interiores. Este comportamiento es una consecuencia de la modificación que experimentan las bandas de energía en la dirección de crecimiento de la superred y de la posición del nivel de Fermi en el caso particular del Ni. La comparación con la experiencia no es simple ya que existen diversas técnicas que no siempre conducen a los mismos resultados. Por ejemplo, Thaler, Ketterson y Hilliard en su primer trabajo (1978) consignaban un aumento de la magnetización por átomo de Ni pero en un trabajo posterior reconocieron que dicho aumento se debía a un error en la interpretación de los datos del

experimento (Flevaris, Ketterson y Hilliard, 1982). La evidencia experimental posterior parece indicar que el Ni disminuye su magnetización al formar superredes con Cu (por ejemplo: Zheng, 1982 y Bergter, 1985). También los cálculos teóricos de Freeman (1982) conducen a una disminución del magnetismo por átomo de Ni.

Por otra parte, si bien no hemos presentado en esta sección resultados en la dirección (001), hemos realizado algunos cálculos obteniendo también un aumento de la magnetización en las superredes mientras que los resultados experimentales son más contundentes aún que en la dirección (111) con respecto a la disminución del magnetismo. Como ejemplo podemos citar a Xiao (1987) y Sill (1985), en particular en este último caso se observan capas muertas de Ni para superredes con una o dos capas de Ni.

Por estos motivos concluimos que este modelo sencillo nos ha sido útil para abordar en una primera instancia el problema de la estructura electrónica de superredes y nos ha permitido resolver algunos problemas que de otro modo se hubiesen tornado muy engorrosos pero no es suficiente para estudiar el magnetismo en las superredes de Ni/Cu.

Previamente Tersoff y Falicov (1982) habían estudiado el problema del magnetismo superficial en el Ni cuando unas pocas capas son depositadas sobre Cu y encontrado, utilizando un hamiltoniano de enlaces fuertes, que la hibridización de la banda *sp* del Cu con la banda *d* del Ni produce una disminución del magnetismo en la capa de Ni de la interfaz. Por este motivo pensamos que el paso siguiente debía ser introducir en nuestro modelo los orbitales *s* y *p*, considerar su hibridización con los orbitales *d* y observar si en el caso de las superredes existe un efecto similar. Sin embargo hay algunas modificaciones más sencillas que podrían intentarse previamente. En primer lugar, podríamos chequear cómo se modifican los resultados de esta sección si tratamos también autoconsistentemente a la magnetización en la ecuación (2). El haber mantenido fija la separación Δ entre las dos bandas de espín impide a priori la existencia de capas muertas de Ni en ningún entorno (a no ser que la densidad de estados sea nula en un rango de energías mayor o igual que Δ alrededor del nivel de Fermi). Por lo tanto nuestro modelo, como lo hemos utilizado hasta aquí, es incompatible con la existencia de capas metálicas magnéticamente muertas. En segundo lugar, podríamos mejorar la descripción de la banda *d* introduciendo la simetría angular de los distintos orbitales. Estos dos cambios al modelo serán considerados en las dos secciones que siguen de este capítulo.

2 BANDA S: AUTOCONSISTENCIA EN LA MAGNETIZACION

En esta sección trabajaremos con el mismo hamiltoniano de la sección anterior pero no mantendremos fija la separación entre ambas bandas de espín. Es decir, intentaremos determinar las magnetizaciones autoconsistentemente, capa por capa, utilizando las ecuaciones (2) para las energías de sitio.

Tomemos como ejemplo la superred 3Ni/2Cu de la sección anterior (tabla VII). En la tabla IX se comparan los resultados para las transferencias de carga y magnetizaciones manteniendo fija la separación de las bandas + y - (a) y realizando autoconsistencia en la magnetización (b). Se ve que la magnetización promedio por átomo de Ni aumenta al doble en el caso (b). Como consecuencia de la autoconsistencia en las magnetizaciones, las bandas + y - del Ni se han separado hasta su saturación, es decir hasta llenar completamente la banda + del Ni.

Este resultado se debe a que la parametrización que utilizamos en la sección anterior no resulta apropiada si deseamos determinar las magnetizaciones autoconsistentemente. El valor de \tilde{U} para el Ni fue determinado de manera que se obtuviera para el Ni puro una magnetización de 0.59. Pero si realizamos autoconsistencia en la magnetización para el Ni puro observamos que además de la solución $m=0.59$ y de la paramagnética ($m=0$), que siempre es posible, existe la solución $m=1.4$ que corresponde a la saturación y hay que saber cuál es la más estable.

A esta altura, resulta útil introducir el cálculo de la energía total para discernir cuál de las soluciones es la más estable.

En el caso particular de los materiales puros, en que hay sólo un átomo en la celda unidad, tenemos para las energías de sitio:

$$\varepsilon_{\sigma} = \varepsilon^0 - \sigma \frac{J}{2} m \quad (18)$$

donde hemos llamado J a $\tilde{U}/5$. Como los elementos no diagonales del hamiltoniano son idénticos

		(a)		(b)	
	i	$\Delta\eta_i$	m_i	$\Delta\eta_i$	m_i
Cu	1	0.26	0.05	0.29	0.10
Ni	1	-0.32	0.88	-0.46	1.84
	2	0.11	0.53	0.33	1.04
		$\bar{m}_{Ni}=0.80$		$\bar{m}_{Ni}=1.61$	

Tabla IX Transferencias de carga y magnetizaciones para una superred 3Ni/2Cu en el modelo de banda s (a) con separación fija entre las bandas (+) y (-) y (b) realizando autoconsistencia en la magnetización.

para ambas componentes del espín, las densidades locales para las bandas + y - resultan idénticas pero desplazadas relativamente en J.m. Esta aproximación, a la que conduce nuestro hamiltoniano en el caso de un material puro, constituye el modelo de Stoner (1939). Hallar la solución autoconsistente del problema se reduce a resolver las ecuaciones:

$$m = \int_{-\infty}^{E_F} [N^+(E) - N^-(E)] dE = \int_{E_F - \frac{J}{2}m}^{E_F + \frac{J}{2}m} N(E) dE \quad (19)$$

$$\int_{-\infty}^{E_F} [N^+(E) + N^-(E)] dE = \eta^0 \quad (20)$$

donde $N^{\pm}(E) \equiv N(E \mp mJ/2)$ y $N(E)$ es la densidad de estados paramagnética por espín. Dados J y η^0 deben hallarse iterativamente los valores de E_F y m que verifiquen (19) y (20). Finalmente, la energía total se calcula a través de la expresión:

$$E_T = \int_{-\infty}^{E_F} [N^+(E) + N^-(E)] E dE + \frac{1}{4} J m^2 \quad (21)$$

Para estudiar la estabilidad de las soluciones ferromagnéticas en este modelo, resulta útil considerar al parámetro de Stoner J como una variable y estudiar el comportamiento de las curvas $m(J)$ y $E_T(J)$. Estas curvas, a las que nos referimos en el capítulo I (sec. 7, fig. 3), son de muy simple construcción en este caso. Se fija una separación Δ para las bandas + y -, se determina el nivel de Fermi a través de la ec. (20) y luego la magnetización y la energía total. Recién entonces se determina $J = \Delta/m$, y se repite el proceso para valores crecientes de Δ . En el Apéndice I damos una discusión detallada de este modelo y de su conexión con el estudio de transiciones de fase y la estabilidad de las soluciones magnéticas. Aquí, simplemente, veremos cómo un estudio en función de J puede ayudarnos a fijar su valor para el material puro y a discriminar entre las posibles soluciones autoconsistentes.

En la figura 7 se muestran las curvas de $m(J)$ y $E_{TOT}(J)$ para el caso del Ni puro cuando $\eta^0 = 8.6$. En la figura 7(a) marcamos con una línea de puntos vertical el valor de J que corresponde

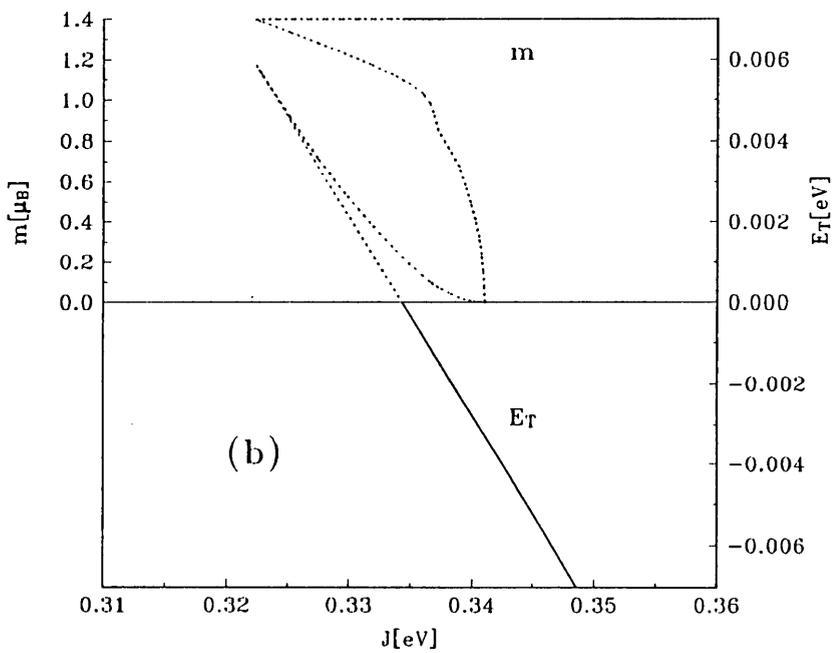
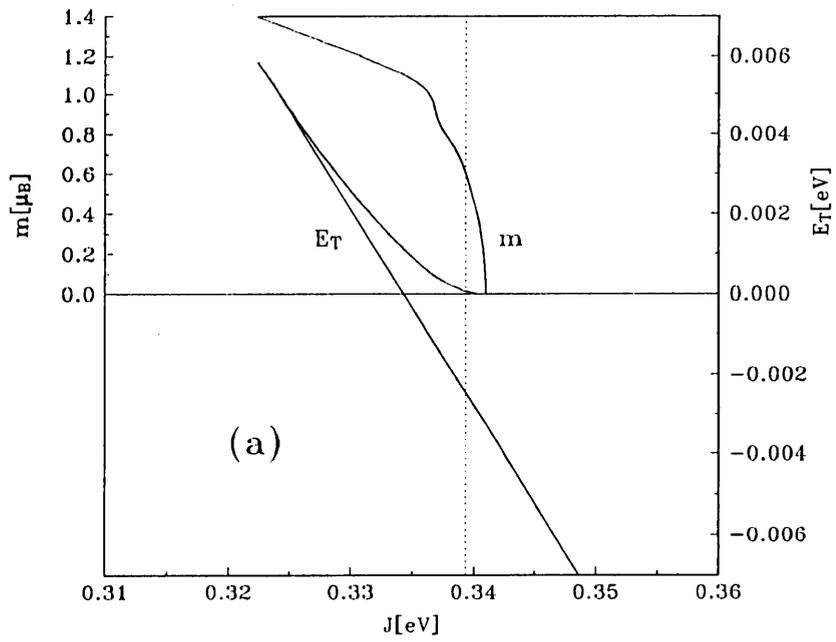


Figura 7 Curvas $m(J)$ y $E_T(J)$ para el Ni puro descrito con el hamiltoniano de banda s tomando una ocupación electrónica de 8.6 para la banda d . (a) La línea vertical de puntos indica el valor de J que corresponde al valor de \bar{U} utilizado en las secciones 1 y 2. (b) La línea punteada indica las soluciones inestables y la llena las estables.

al \tilde{U} que utilizamos en los cálculos anteriores. Se ve que existen tres soluciones para este valor de J , la paramagnética, la solución con $m=0.6$ de energía apenas superior y la solución más estable con $m=1.4$. Evidentemente, la solución que mostramos en la tabla IX para la superred en la cual ambas capas de Ni presentan un magnetismo de saturación se corresponde con esta magnetización del material puro. Un punto a destacar es el pequeño rango de J en el cual ocurren cambios importantes en la magnetización y las pequeñas diferencias de energía asociadas con estos cambios. Podría argumentarse que una diferencia de energías tan pequeña no es razón suficiente para decidir por una solución en lugar de otra, pero en el apéndice 1 se demuestra que cuando una solución es estable o inestable energéticamente también lo es desde el punto de vista de la autoconsistencia. Es decir, que si en la superred existiese una solución inestable con magnetización del orden de la que se obtiene para el material puro (también inestable con $m=0.6\mu_B$) en la figura 7(a), ésta no se podría obtener como resultado de un proceso autoconsistente. En la figura 7(b) marcamos con línea llena las soluciones estables, se ve que para $J < J_E = 0.334\text{eV}$ ($\tilde{U} = 1.67\text{eV}$) la solución más estable es la paramagnética y para $J > J_E$ la ferromagnética con $m=1.4$. A este tipo de comportamiento se lo denomina ferromagnetismo fuerte e implica que para una dada ocupación electrónica η^0 de la banda d el material tiene necesariamente una magnetización $10-\eta^0$. Por lo tanto, no es posible describir al Ni puro en el marco de este modelo si tomamos una ocupación de 8.6 electrones para la banda d .

Podría ocurrir que para una ocupación electrónica diferente de 8.6 existiera una solución estable con $m=0.6$. Por ejemplo, en la figura 8 se muestran las curvas análogas a las de la figura 7(b) para una ocupación de 6.2 electrones. Se ve que para $J > J_E = 0.436$ todas las magnetizaciones en el rango de $2.66\mu_B$ hasta $3.8\mu_B$ son soluciones ferromagnéticas estables. Este rango de valores estables de la magnetización puede obtenerse de un modo sistemático para distintas ocupaciones

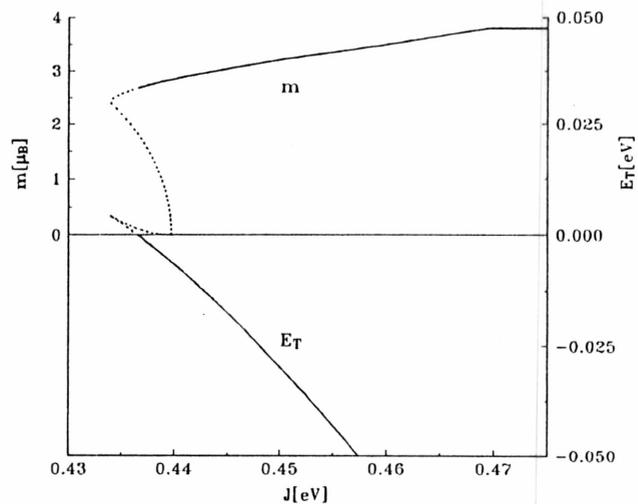


Figura 8 Idem fig. 7(b) para una ocupación de 6.2 e.

electrónicas y construir un diagrama en el cual se vuelque esa información. En la figura 9 se muestra este diagrama de estabilidad de fases ferromagnéticas (DEFF) para todas las ocupaciones posibles de la banda d . Se ve que para valores altos de η^0 los valores posibles de la magnetización están muy restringidos, en particular para $\eta^0 > 6.64$ sólo es posible el ferromagnetismo fuerte (magnetización de saturación). Esta propiedad de los materiales con estructura FCC descritos con

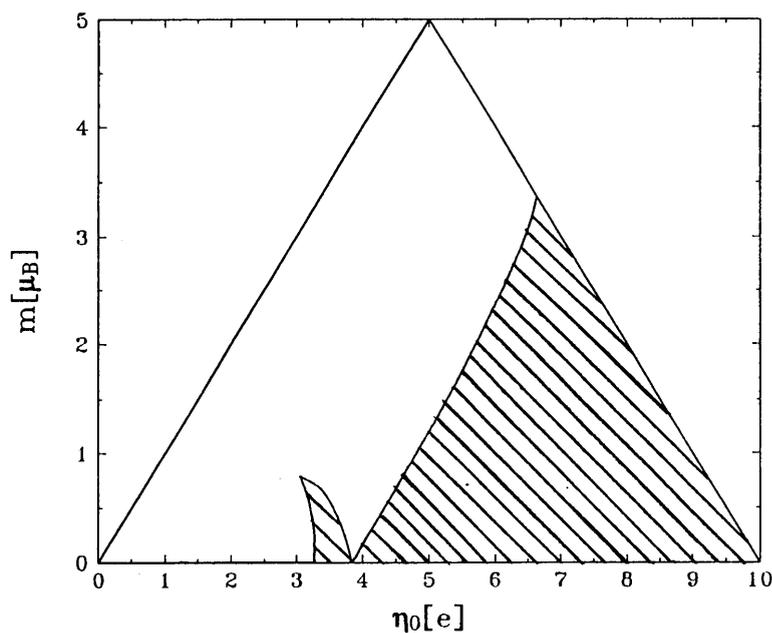


Figura 9 DEFF para el Ni puro en la aproximación de banda *s*. El área rayada indica valores inestables de la magnetización ($E_T(m) < E_T(0)$). Las rectas $m = \eta^0$ y $m = 10 - \eta^0$ indican la magnetización de saturación. Se observa que para $\eta > 6.64$ sólo es posible el valor de saturación.

este modelo de banda *s* está asociada con la alta coordinación del sólido. Para sistemas de menor coordinación, como bicapas ó monocapas la situación es más favorable al magnetismo (Stoeffler, 1992).

Concluimos que la única manera de describir al Ni puro si pretendemos realizar autoconsistencia en la magnetización es con una ocupación de 9.4 electrones para la banda *d*. Este llenado está muy lejos del que sale de cálculos *ab-initio* y no parece razonable.

3 BANDA D

En esta sección introducimos la simetría de los distintos orbitales d . Queremos estudiar si la consideración de la simetría orbital permite un tratamiento autoconsistente de la fase ferromagnética del Ni puro para valores razonables de la ocupación electrónica de la banda d y cómo se modifican las propiedades electrónicas de las superredes, en particular si se obtiene una descripción que esté de acuerdo con los resultados experimentales.

Ni puro

La introducción de los orbitales d en nuestro hamiltoniano implica la consideración de 3 integrales de salto independientes: $dd\sigma$, $dd\pi$ y $dd\delta$. Tomamos el mismo ancho de banda que en la sección anterior $W_{Ni}=4.9\text{eV}$, de cálculos de Moruzzi, y para la relación entre las distintas integrales tomamos $dd\sigma:dd\pi:dd\delta=-12:6:-1$ (Bieber, 1981). Para todos los orbitales d tomamos la misma energía de sitio. En la figura 10 (b) se muestra la densidad de estados paramagnética obtenida realizando un muestreo de 1000 puntos al azar en el espacio recíproco y se la compara con la calculada por Moruzzi (1978) (fig.10c) y con la densidad de estados de banda s que utilizamos en la sección 1 para representar a la banda d (fig.10a). Se ve que la distribución de estados de la banda d se acerca bastante más a la obtenida de cálculos *ab-initio*. La densidad de estados de banda s tiene la mayor parte de los estados concentrados en el último cuarto de la banda y sobreestima el valor de la densidad de estados en el nivel de Fermi.

En la figura 11 se muestra la curva de la magnetización en función del parámetro J , calculada como en la sección anterior, para un llenado de 8.6. Se ve que la magnitud de las energías es más razonable que en el caso de banda s , pero para $\eta^0=8.6$ no existen valores estables de la magnetización hasta $m > 1.1\mu_B$. En la figura 12 se muestra el DEFF para las ocupaciones electrónicas de interés. Para valores cercanos a 8.8e existen soluciones estables con $m=0.6\mu_B$. Si se comparan con cuidado las figura 10(b) y (c) se observa que mientras en el cálculo de Moruzzi el nivel de Fermi cae en el medio del pico, en el nuestro cae a la izquierda. Es una diferencia pequeña, pero la solución $m=0.6\mu_B$ no es estable a no ser que tomemos $\eta^0 > 8.8$ de modo que el nivel de Fermi caiga precisamente en el pico.

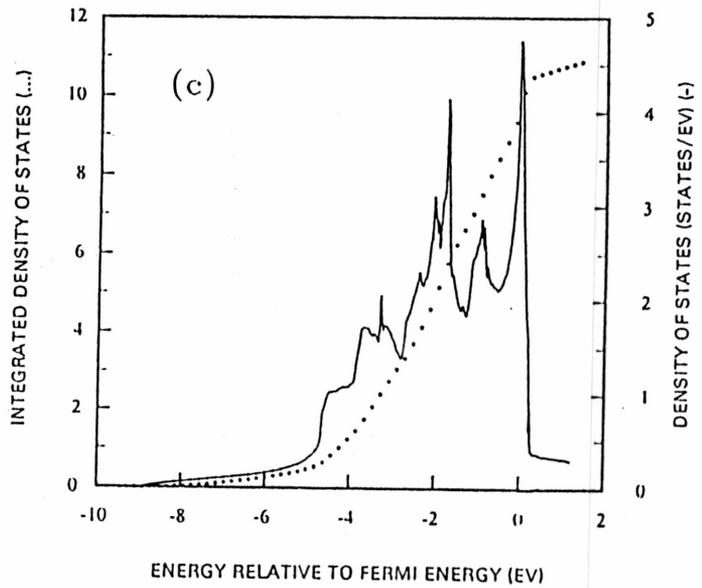
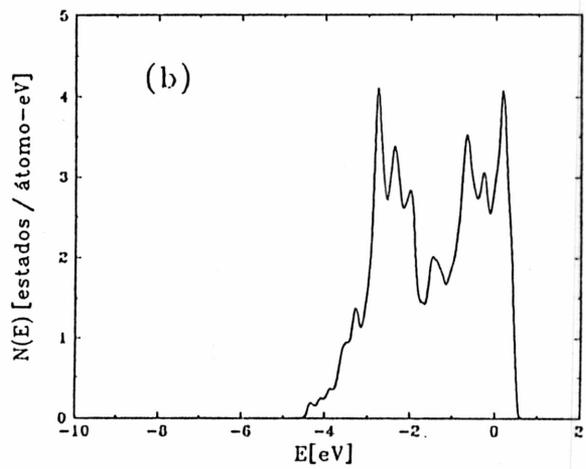
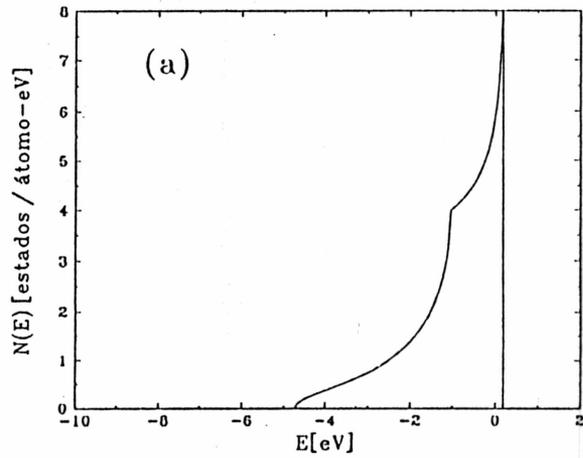
Figura 10 Densidad de estados del Ni puro usando diferentes aproximaciones.

(a) Banda d considerada como una banda de simetría s (cinco orbitales degenerados)

(b) Banda d considerando la simetría orbital.

(c) Cálculo ab-initio. (Moruzzi, 1978)

Las energías están referidas al nivel de Fermi. En los casos (a) y (b) la ocupación de la banda d es 8.6 electrones.



Para verificar que el resultado obtenido no depende de la parametrización tomada para las integrales de salto repetimos el cálculo para otras relaciones usuales de $dd\sigma$, $dd\pi$ y $dd\delta$, $-6:4:-1$ (Pastor, 1989) y $-2:1:0$ (Robbins, 1984) y obtuvimos densidades de estados similares. En todos los casos se encuentra que tomando una ocupación electrónica de 9 electrones existe una solución ferromagnética estable para el Ni con $m=0.6\mu_B$. Por lo tanto tomamos para el Ni $\eta^0=9$. Este valor está dentro del rango que suelen manejar los cálculos *ab-initio*, por ejemplo, Papaconstantopoulos (1986) obtiene $\eta^0_{Ni}=9$ y $\eta^0_{Cu}=9.9$. Tomando esta ocupación para el Ni encontramos que $m=0.6\mu_B$ para $\tilde{U}=2.94\text{eV}$.

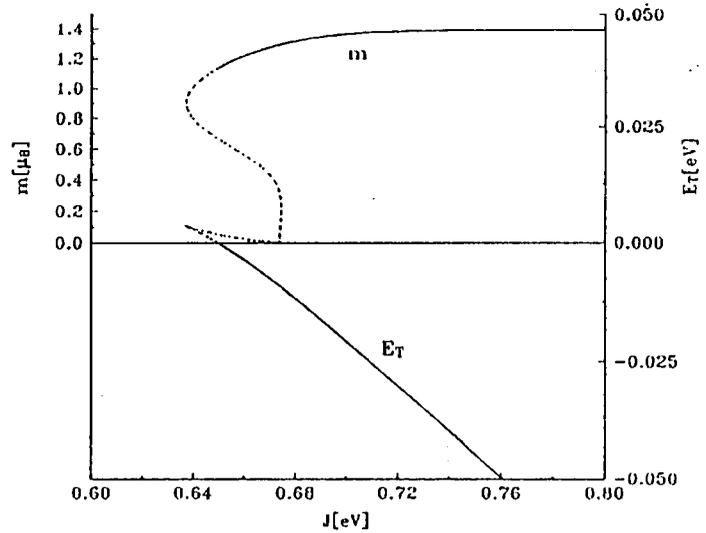


Figura 11 Idem figura 7(b) pero para el Ni puro descrito con un hamiltoniano de banda d.

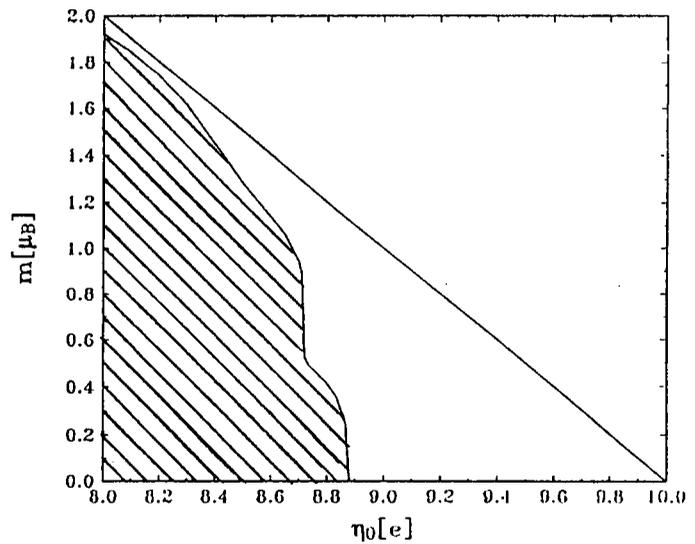


Figura 12 Idem figura 9 pero para el Ni en la aproximación de banda d.

Superredes Ni/Cu

Para el Cu tomamos también las relaciones $-12:6:-1$ para las integrales de salto y $W_{Cu}=3.7\text{eV}$, $\varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Ni} = -1.1\text{eV}$ como en los cálculos de la sección anterior. Para la ocupación electrónica de la banda d tomamos $\eta_{Cu}^0=9.9$.

En la tabla X se muestran los resultados obtenidos para una superred $3\text{Ni}/2\text{Cu}$. Se ve que la magnetización promedio por átomo de Ni aumenta respecto al Ni puro. Este resultado es similar al que obtuvimos en el modelo de banda s , con la diferencia que aquí el aumento fundamental de la magnetización se produce en la capa interior. Las transferencias de carga son chicas, pero esto en realidad fue impuesto al tomar la banda d del Cu casi totalmente ocupada.

Para ver si la variación del parámetro η_{Cu}^0 tiene algún efecto calculamos el mismo ejemplo para $\eta_{Cu}^0=9.6$ (tabla XI) y obtuvimos que la magnetización promedio por átomo de Ni desciende a $0.56\mu_B$. Evidentemente los resultados son muy dependientes de la ocupación electrónica que se tome para la banda d de los materiales puros.

Por lo tanto concluimos que la ocupación de la banda d juega un rol muy importante en las propiedades electrónicas de las superredes Ni/Cu. Se ve la necesidad de considerar de alguna manera la banda sp , no sólo para mejorar la descripción de la estructura de bandas sino para dar cuenta de la ocupación electrónica de la banda d .

$N_{Cu}=2, N_{Ni}=3$			
	i	$\Delta\eta_i$	m_i
Cu	1	0.04	0.04
	1	-0.02	0.76
Ni	2	-0.05	0.94
$\bar{m}_{Ni}=0.85$			

Tabla X Transferencias de carga y magnetizaciones locales considerando la simetría de los orbitales d . Idem tabla VII en el modelo de banda s .

$N_{Cu}=2, N_{Ni}=3$			
	i	$\Delta\eta_i$	m_i
Cu	1	0.18	0.07
	1	-0.22	0.48
Ni	2	0.08	0.59
$\bar{m}_{Ni}=0.56$			

Tabla XI Idem tabla X pero tomando $\eta_{Cu}^0=9.6e$

CAPITULO III APLICACIONES DEL METODO DE CALCULO DEL CAPITULO I
A DIFERENTES SISTEMAS

1 NI/CU

- A) Descripción de los materiales puros
- B) Resultados de superredes Ni/Cu
- C) Comparación con films de Ni puro

2 FE/CU

- A) Antecedentes teóricos y experimentales
- B) Descripción de los materiales puros: Fe(BCC) y Fe(FCC)
- C) Resultados de superredes Fe/Cu y comparación con films de Fe puro

3 DISCUSION SOBRE LOS EFECTOS DE LA BAJA DIMENSIONALIDAD EN SUPERREDES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para superredes de Ni/Cu y Fe/Cu utilizando el modelo tal como fue descrito en el capítulo I. La diferencia principal con respecto a los modelos simplificados discutidos en el capítulo anterior está en la incorporación de la banda sp y su hibridización con la banda d . Los resultados del capítulo anterior para superredes de Ni/Cu muestran un aumento de la magnetización en las interfaces que discrepa con los resultados experimentales más recientes y con otros cálculos teóricos. Además al considerar solamente la banda d la ocupación electrónica de los materiales puros, η_d^0 , debe tomarse como un parámetro y ocurre que los resultados en las superredes son demasiado sensibles al valor de este parámetro. Otra diferencia con respecto al capítulo anterior está en el número de parámetros utilizados para tener en cuenta la repulsión entre los electrones. En este capítulo consideramos cuatro integrales coulombianas efectivas : U_{ss} , U_{sp} , U_{dd} y $J_{dd} \equiv J$. En el capítulo anterior utilizamos un único parámetro \tilde{U} ya que $U_{ss} = U_{sp} = 0$ y tomamos $U_{dd} = (9/10)\tilde{U}$ y $J = (1/5)\tilde{U}$. Aquí trataremos a U_{dd} y J como parámetros independientes lo cual nos permitirá dejar a U_{dd} fijo y estudiar el efecto que produce variar el parámetro J . Cuando consideramos a J como una variable utilizamos la siguiente notación: llamamos J_0 al valor que estimamos tiene en realidad el parámetro para el material considerado y que reproduce la magnetización experimental para el material puro. Con J_E designamos al valor de J a partir del cual existen soluciones ferromagnéticas estables para el sistema particular considerado.

1 NI/CU

Los antecedentes teóricos y experimentales de este problema han sido descriptos en el capítulo anterior extensamente. Resumiendo, el sistema Ni/Cu ha sido muy estudiado experimentalmente en las direcciones (111) y (001) debido a la buena epitaxia entre ambos materiales. El problema del magnetismo en estas superredes es interesante porque en una aleación Ni-Cu el momento magnético por átomo de Ni disminuye linealmente con la concentración de Cu hasta anularse totalmente para un 60% de Cu mientras que superredes construidas con la misma proporción de Cu y Ni presentan un momento magnético no nulo (Zheng, 1982). En estos experimentos el número de capas de la superred y la concentración de cada capa son variables que se pueden controlar externamente lo que brinda amplias posibilidades de estudiar el magnetismo en estos materiales. Los experimentos muestran una reducción del momento magnético por átomo de Ni con respecto al Ni puro en las superredes y son consistentes con la idea de que la reducción tiene lugar esencialmente en las interfaces (Gyorgy, 1980; Xiao, 1987).

A) Descripción de los materiales puros

En esta sección se dan los parámetros del modelo a partir de los materiales puros en la fase paramagnética siguiendo los pasos descriptos en la sección 3 del capítulo I y se compara la descripción obtenida para la fase ferromagnética con diferentes cálculos *ab-initio*.

Ni paramagnético

En la tabla I se dan los valores de las energías de sitio y los parámetros de Slater y Koster (integrales de dos centros) que usamos en los cálculos para el Ni paramagnético.

	ϵ_s	ϵ_p	ϵ_d^{T2g}	ϵ_d^{Eg}	$ss\sigma$	$pp\sigma$	$pp\pi$	$dd\sigma$	$dd\pi$
Ni	1.66	6.65	-3.02	-3.13	-1.06	1.88	-0.23	-0.55	0.24
	$dd\delta$	$sp\sigma$	$sd\sigma$	$pd\sigma$	$pd\pi$				
Ni	-0.02	1.41	-0.74	-1.00	0.24				

Tabla I Energías de sitio y parámetros de Slater y Koster para el Ni paramagnético puro en eV.

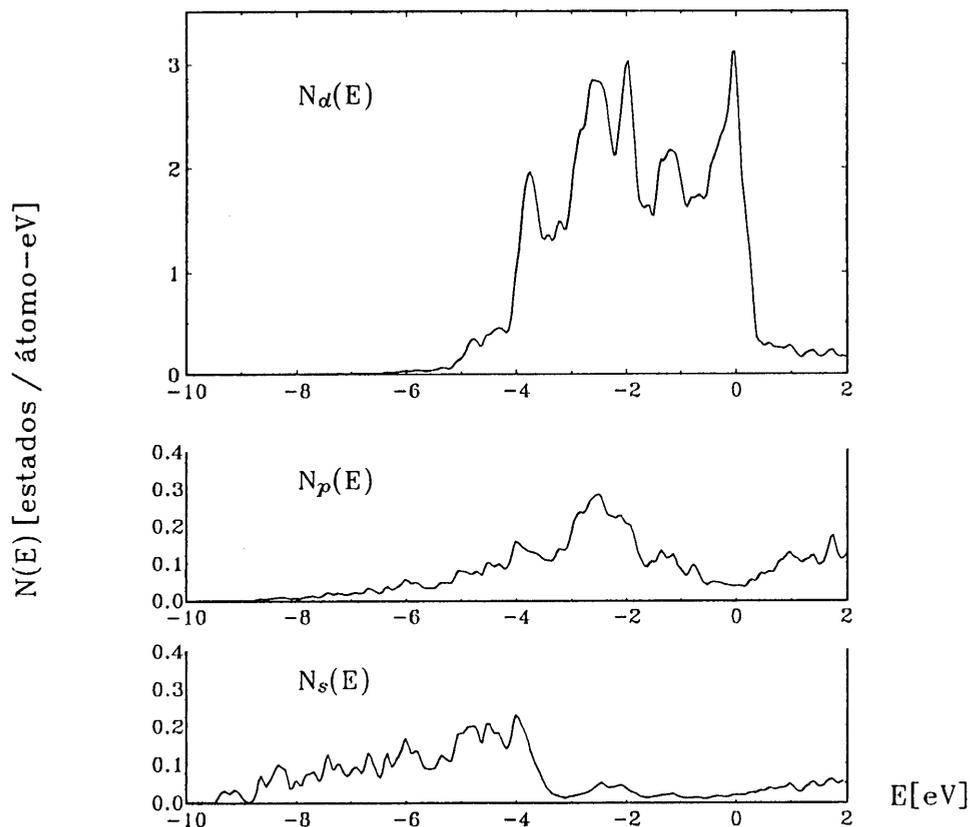


Figura 1 Densidades de estados parciales del Ni puro paramagnético. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

En la figura 1 se muestran las densidades parciales de estados de las bandas s , p y d obtenidas realizando un barrido de 1000 puntos al azar en el espacio recíproco y ensanchando los niveles con gaussianas de 0.075eV. En la figura 2 se compara la densidad de estados total con la obtenida por Moruzzi. Se ve que el acuerdo en la distribución de los picos y la posición del nivel de Fermi es razonable.

En la tabla II se muestran las ocupaciones electrónicas obtenidas y se comparan con las calculadas por Andersen utilizando el método LMTO (ASA). Se ve que efectivamente con estos parámetros se reproducen los valores de las ocupaciones por banda,

	η_s	η_p	η_d	η_f	E_F
(a)	0.68	0.73	8.59	-	-1.62
(b)	0.65	0.72	8.55	0.08	-2.04

Tabla II Ocupaciones electrónicas por banda del Ni puro (a) obtenidas con el método descrito en el cap.I, (b) Andersen (1985). E_F en eV.

mientras que los niveles de Fermi presentan una pequeña diferencia. Esta diferencia con los resultados del cálculo LMTO es un corrimiento que se mantiene aproximadamente constante para

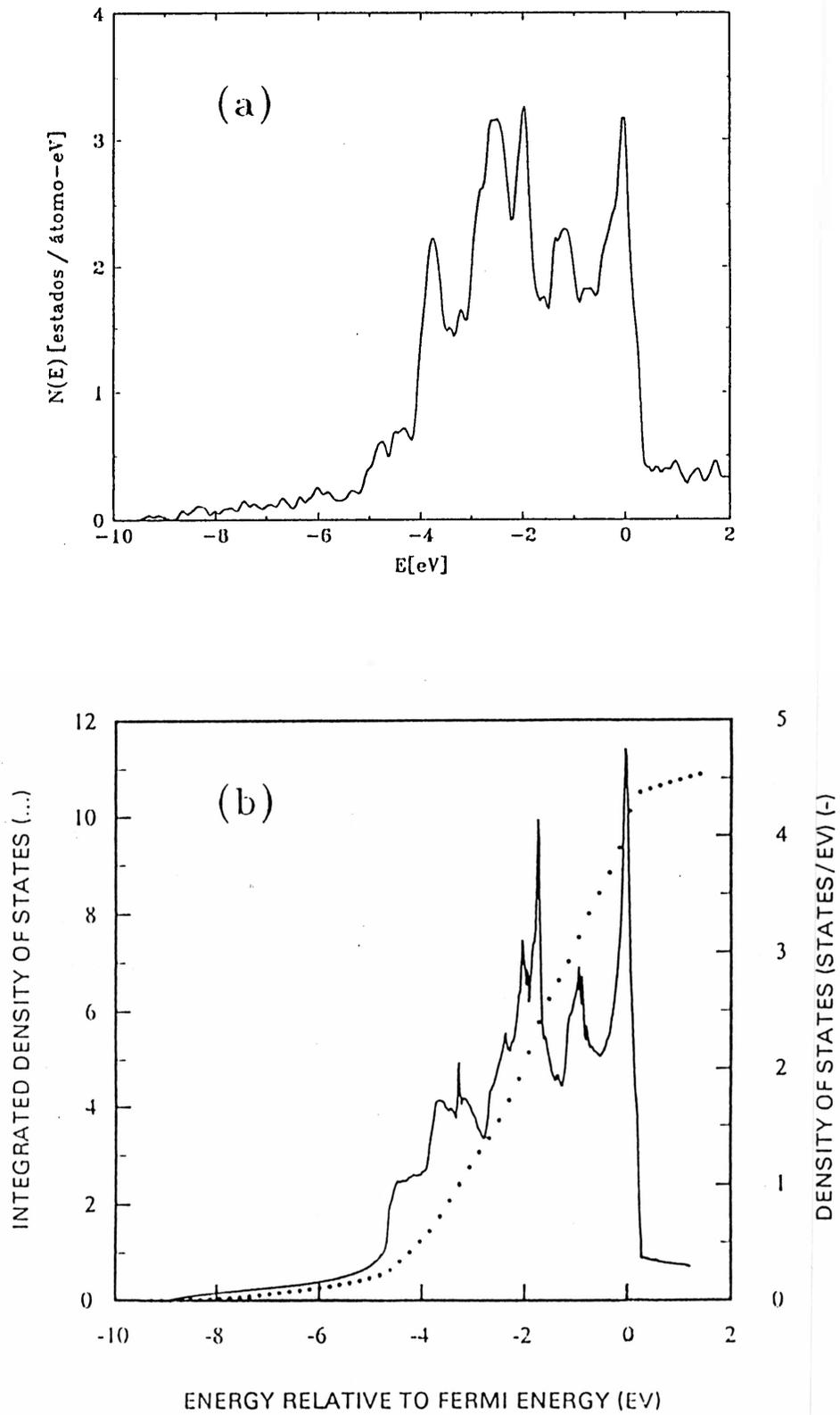


Figura 2 Densidad de estados total del Ni puro paramagnético (a) calculada con el método descrito en el capítulo I, (b) calculada por Moruzzi (1978).

los distintos materiales y como nos interesan las diferencias de energía no tiene mayor importancia. Las ocupaciones electrónicas de la tabla II (a) serán tomadas como las ocupaciones de referencia, $\eta_{i\mu}^0$, de los sitios de Ni en el cálculo de la fase ferromagnética del Ni y de las superredes con Cu.

Ni ferromagnético

Para estudiar las soluciones ferromagnéticas del Ni utilizamos los mismos parámetros de la tabla I más las integrales coulombianas y de intercambio efectivas (tabla III). El valor de $J=1.07eV$ da un valor medio de $0.6\mu_B$ para la magnetización del Ni puro sobre un conjunto de 10 muestreos de 1000 puntos en el espacio recíproco analizados. La desviación σ_{N-1} , que tomamos como una medida del error en nuestros cálculos, es de $0.02\mu_B$ en la magnetización, $0.04eV$ en la posición del nivel de Fermi y $0.12eV$ en las energías totales. Sin embargo, si se utiliza el mismo muestreo para calcular ambas fases, paramagnética y ferromagnética, la diferencia de energías tiene un error de $0.01eV$. En la figura 3 se comparan la densidad de estados por espín para el Ni en la fase ferromagnética para el mismo muestreo de las figuras 1 y 2(a) con la obtenida por Moruzzi. El acuerdo es bueno, incluso para la diferencia de energías totales que se muestran en la parte inferior de la figura. De la contribución a la energía total de cada banda se ve que la diferencia con respecto a la fase paramagnética tiene un carácter esencialmente *d*.

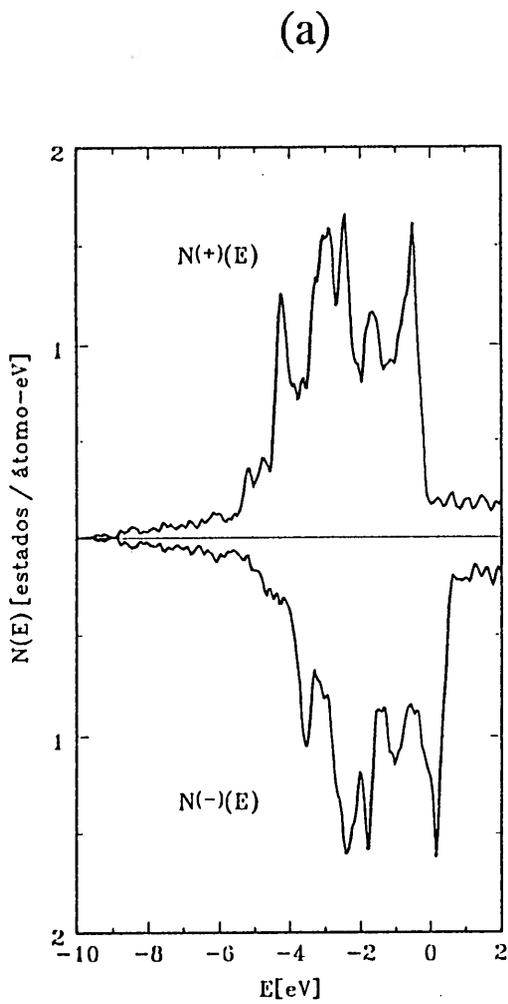
	U_{ss}	U_{sd}	U_{dd}	J
Ni	1.00	1.20	2.73	1.07

Tabla III Integrales coulombianas efectivas del Ni puro en eV.

En la tabla IV se comparan las magnetizaciones por banda de este cálculo con las obtenidas por Andersen realizando un cálculo LMTO polarizado. Se omiten las ocupaciones electrónicas porque son prácticamente las mismas que las de la fase paramagnética (tabla II). La magnetización es esencialmente *d* y hay una pequeña polarización de la banda *sp* en sentido contrario.

	m_s	m_p	m_d	m	ΔE_F
(a)	-0.01	-0.03	0.63	0.59	-0.11
(b)	-0.01	-0.03	0.64	0.60	-0.15

Tabla IV Magnetizaciones por banda (en μ_B) del Ni ferromagnético calculadas (a) en este trabajo, (b) por Andersen (1985). ΔE_F indica el cambio en la posición del nivel de Fermi con respecto a la fase paramagnética (en eV).

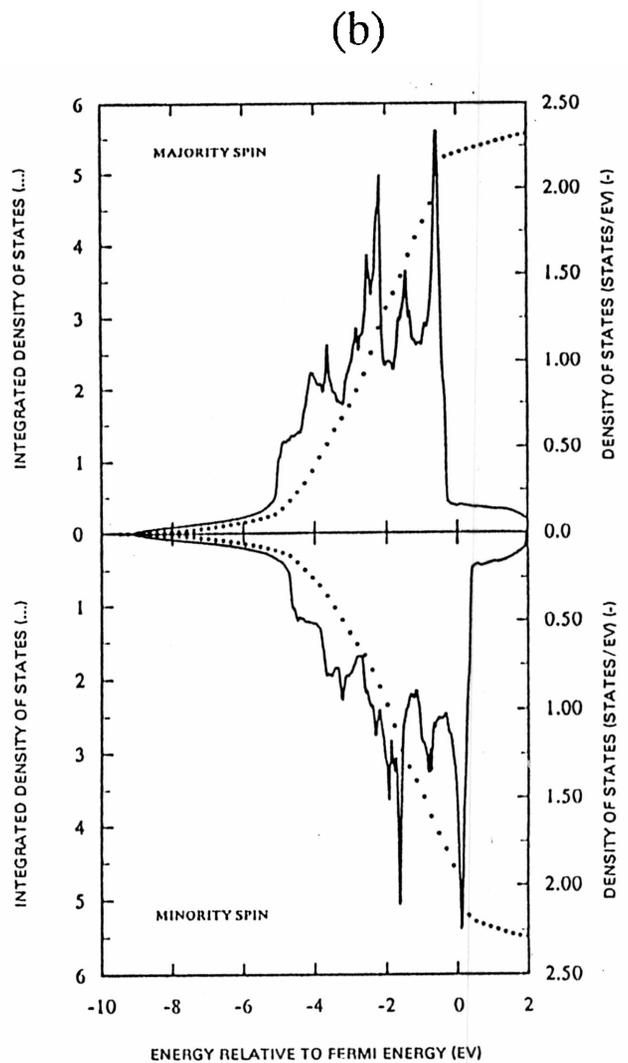


$$E_T = -0.08 \text{ eV}$$

$$E_d = -0.07 \text{ eV}$$

$$E_p = -0.00^4 \text{ eV}$$

$$E_s = -0.00^5 \text{ eV}$$



$$E_T = -0.08 \text{ eV}$$

Figura 3 Densidades de estados por espín del Ni puro ferromagnético (a) calculadas con el método descrito en el capítulo I, (b) calculadas por Moruzzi (1978). Abajo, energías totales por átomo de Ni referidas a la fase paramagnética.

En la figura 4 se estudia la dependencia de la magnetización y de la energía total con el parámetro J . Se observa que las soluciones ferromagnéticas aparecen para $J=J_E=0.65\text{eV}$ que es bastante menor que J_0 . Se ve que la magnetización aumenta rápidamente a partir de J_E pero cuando $J=J_0$ la magnetización varía lentamente con J . Esta variación lenta con J es una característica análoga al ferromagnetismo fuerte que vimos en los modelos simplificados del capítulo anterior. En este caso la saturación de la banda d se da lentamente porque la densidad local de estados en lugar de caer a cero conserva un valor pequeño debido a la hibridización con la banda sp .

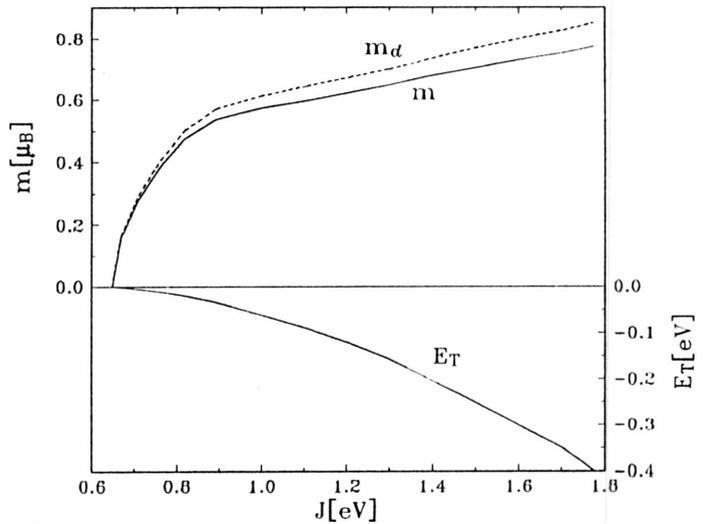


Figura 4 Magnetización total, m , de la banda d , m_d y energía total, E_T , en función del parámetro J para el Ni puro.

Cobre

Los parámetros tomados para el Cu se muestran en la tabla V.

	ϵ_s	ϵ_p	$\epsilon_d^{T_{2g}}$	$\epsilon_d^{E_g}$	$ss\sigma$	$pp\sigma$	$pp\pi$	$dd\sigma$	$dd\pi$
Cu	0.22	5.34	-4.41	-4.50	-1.00	1.78	-0.22	-0.41	0.17
	$dd\delta$	$sp\sigma$	$sd\sigma$	$pd\sigma$	$pd\pi$	U_{ss}	U_{sd}	U_{dd}	J
Cu	-0.01	1.33	-0.61	-0.83	0.20	1.00	1.20	3.01	0.70

Tabla V Energías de sitio, parámetros de Slater y Koster e integrales coulombianas efectivas del Cu puro en eV.

En la figura 5 se muestran las densidades parciales de estados para el Cu y en la figura 6 se compara la densidad de estados total con la calculada por Moruzzi. Se ve que la mejora principal con respecto a los modelos simplificados del capítulo anterior está en el valor de la densidad de estados en el nivel de Fermi.

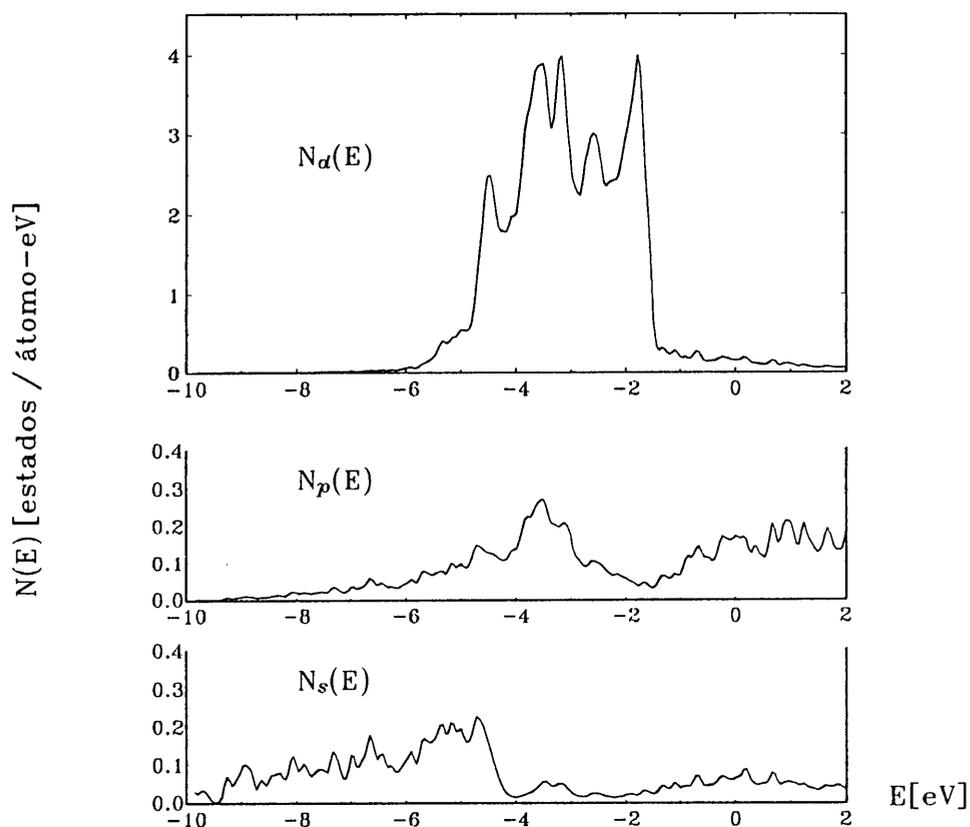


Figura 5 Densidades parciales de estados del Cu puro. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

En la tabla VI se muestran las ocupaciones electrónicas obtenidas, que se tomarán como las $\eta_{i\mu}^0$ para los sitios de Cu en los cálculos de las superredes y se comparan con las calculadas por Andersen.

	η_s	η_p	η_d	η_f	E_F
(a)	0.73	0.72	9.55	-	-1.77
(b)	0.70	0.73	9.50	0.06	-1.97

Tabla VI Ocupaciones electrónicas por banda del Cu puro calculadas (a) en el presente trabajo, (b) por Andersen (1985). E_F en eV.

En cuanto a la posición relativa de los niveles de Fermi obtenemos una diferencia de 0.26eV entre el nivel de Fermi del Cu (-1.77eV) y el de la fase ferromagnética del Ni (-1.51 eV). Andersen (1985) obtiene una diferencia de 0.08eV en el mismo sentido. Cabe aclarar que el error que cometemos en la determinación del nivel de Fermi del Cu ($\sigma_{N-1}=0.09\text{eV}$) es comparable con esta diferencia y se debe a que a la altura del nivel de Fermi del Cu hay muy pocos estados. Pero justamente por esta razón no es demasiado importante.

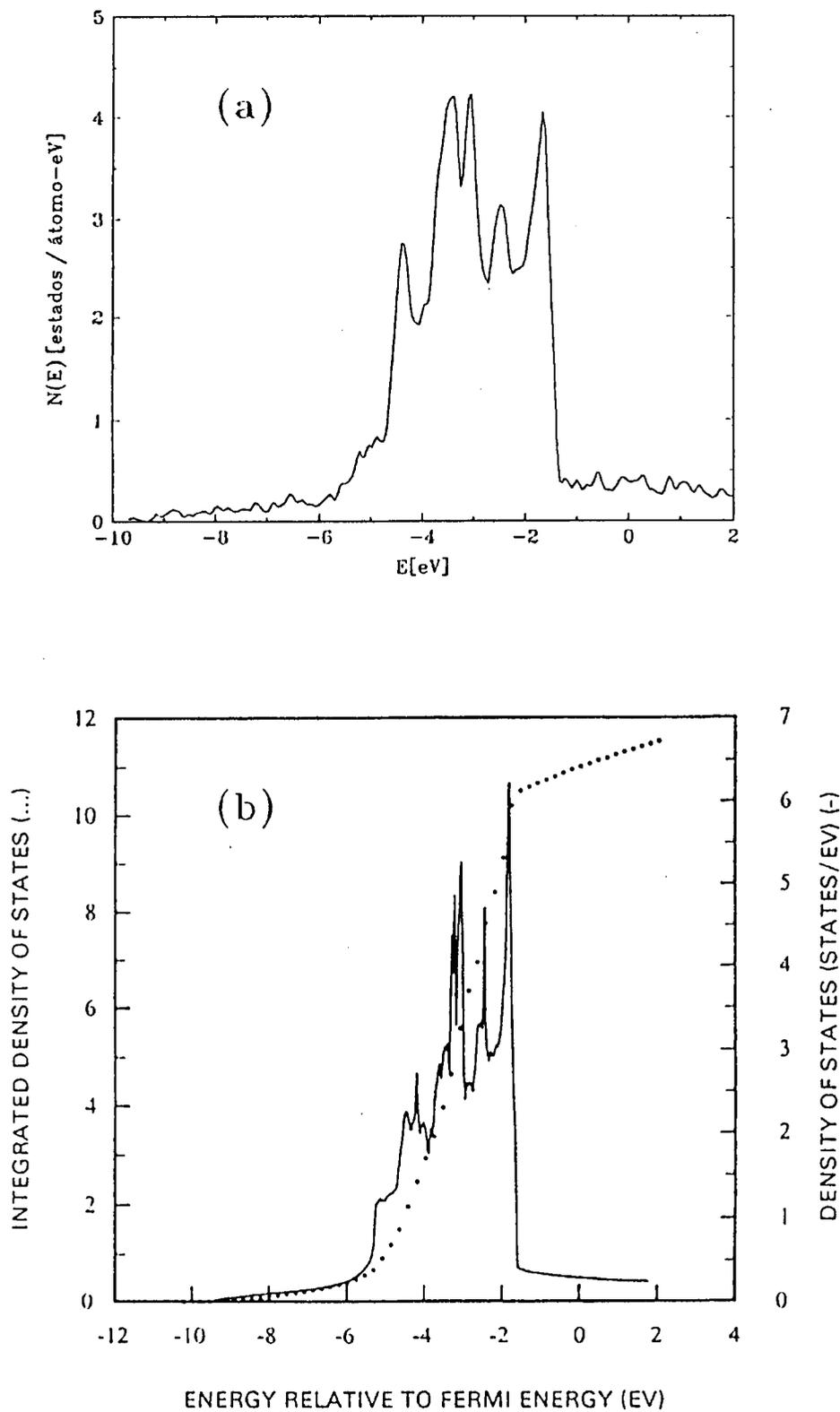


Figura 6 Densidad de estados total del Cu puro (a) calculada con el método descrito en el capítulo I, (b) calculada por Moruzzi (1978).

Vemos que la descripción que se obtiene de los materiales puros es bastante coherente y está de acuerdo con la que dan otros cálculos más sofisticados. Como se discutió en el capítulo I, los parámetros que entran en el cálculo de las superredes quedan determinados a partir de los que acabamos de introducir para los materiales puros. Los promedios en el espacio recíproco en los cálculos que siguen han sido realizados con la misma precisión que los presentados en esta sección. En particular el ancho de 0.075 eV tomado para ensanchar los niveles de energía, si bien es un poco elevado para los autovalores que caen en la zona de la banda *d*, constituye un compromiso razonable para describir también adecuadamente las densidades de estados de la banda *sp*.

B) Resultados de superredes Ni/Cu

Los parámetros que entran en el cálculo de las superredes los determinamos a partir de los que acabamos de introducir para los materiales puros cada uno a su respectivo volumen de equilibrio. Despreciamos la diferencia de 2.55% en los parámetros de red del Ni y el Cu. A los efectos de calcular el término de Madelung suponemos que forman una red FCC perfecta y tomamos $a=3.52\text{\AA}$ y $U_{\text{MAD}}=2.87\text{eV}$. Hemos realizado cálculos para superredes crecidas en dos direcciones de crecimiento epitaxial, la (111) y la (001). En primer lugar estudiamos superredes $n\text{Ni}/n\text{Cu}$ (con igual número de capas de Ni y Cu) con $n=1,2$ y 3. Los resultados se muestran en la tabla VII. Se observa que salvo las superredes con $n=1$ todos los sistemas estudiados presentan orden ferromagnético. Analizaremos primero los resultados de las superredes con $n=2$ y 3 y luego estudiaremos con más detalle la ausencia de magnetismo en los sistemas con $n=1$.

Superredes 2Ni/2Cu y 3Ni/3Cu

Estas superredes presentan características muy semejantes. Hay una reducción del momento magnético en los sitios de Ni de las interfaces y una pequeña transferencia de carga de la banda *sp* del Ni al Cu. Hay una pequeña polarización *sp* en sentido contrario a la magnetización de la banda *d* del Ni y que tiene el mismo signo en el Cu y el Ni. Este resultado obtenido también por otros autores (Freeman, 1983) sugiere que existe una banda itinerante *sp* del Ni-Cu y es interesante que pueda ser encontrado dentro de la aproximación de enlaces fuertes. La transferencia de carga total del Ni al Cu es aproximadamente constante e igual a 0.1 electrones. En la figura 7 se presentan las densidades de estados por espín para las capas de la interfaz y la interior de las superredes 3Ni/3Cu(111) y 3Ni/3Cu(001). Se observa que el efecto que da origen a la disminución del magnetismo en la interfaz es la desaparición del pico abrupto en el nivel de Fermi que presenta la densidad de estados del Ni puro (fig. 3a). Si bien la densidad de estados del Ni de la interfaz (001)

$n\text{Ni}/n\text{Cu}$ (111)

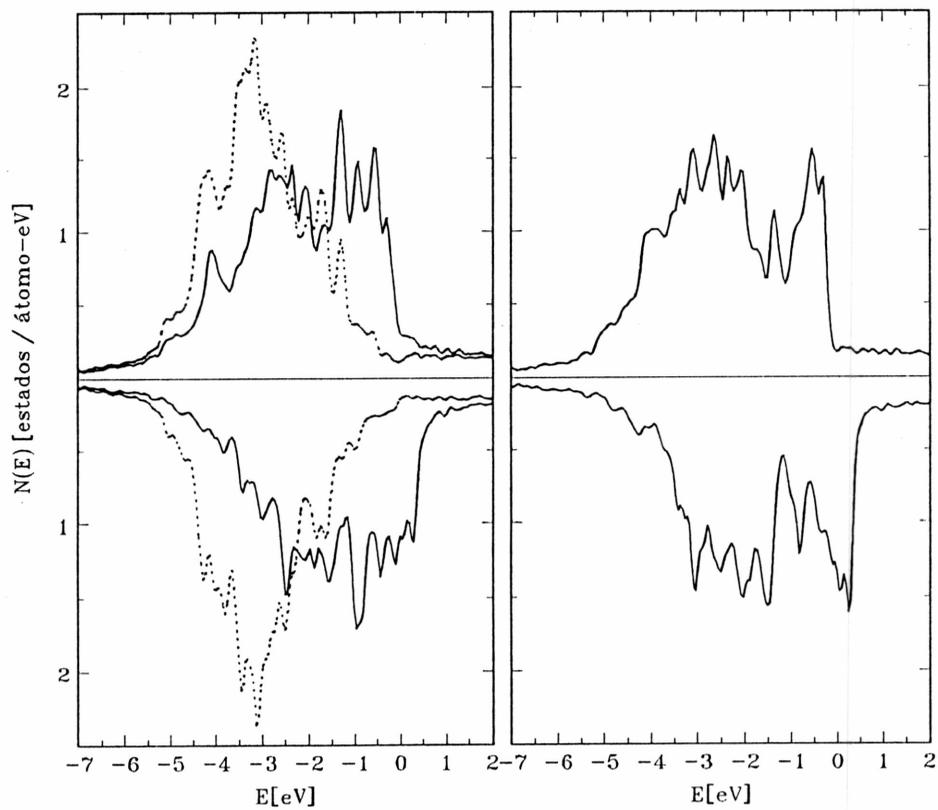
Sistema	E_T	i	$\Delta\eta_{isp}$	$\Delta\eta_{id}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\eta$	m_{isp}	m_i	\bar{m}_{Ni}
1Ni/1Cu	0	Cu	0.11	0.01	0.12	0.12	0	0	0
		Ni	-0.10	-0.02	-0.12	-0.12	0	0	
2Ni/2Cu	-0.04	Cu	0.04	0.0	0.04	0.08	-0.01	-0.01	0.33
		Ni	-0.04	0.0	-0.04	-0.08	-0.02	0.34	
3Ni/3Cu	-0.04	Cu_{1-1}	-0.02	-0.01	-0.03	0.07	-0.01	-0.01	0.48
		Cu_1	0.05	0.0	0.05		-0.01	-0.01	
		Ni_1	-0.03	0.0	-0.03	-0.07	-0.03	0.43	
		Ni_{1-1}	0.01	-0.02	-0.01		-0.03	0.60	

$n\text{Ni}/n\text{Cu}$ (001)

Sistema	E_T	i	$\Delta\eta_{isp}$	$\Delta\eta_{id}$	$\Delta\eta_i$	$\Delta\eta$	m_{isp}	m_i	\bar{m}_{Ni}
1Ni/1Cu	0	Cu	0.13	-0.04	0.09	0.09	0	0	0
		Ni	-0.17	0.08	-0.09	-0.09	0	0	
2Ni/2Cu	-0.06	Cu	0.05	0.0	0.05	0.10	-0.02	-0.01	0.31
		Ni	-0.05	0.0	-0.05	-0.10	-0.01	0.32	
3Ni/3Cu	-0.06	Cu_{1-1}	-0.04	0.0	-0.04	0.08	-0.01	-0.01	0.46
		Cu_1	0.06	0.0	0.06		-0.02	-0.01	
		Ni_1	-0.06	0.04	-0.02	-0.08	-0.02	0.42	
		Ni_{1-1}	-0.01	-0.03	-0.04		-0.03	0.57	

Tabla VII Transferencias de carga, magnetizaciones (μ_B) y energías totales por átomo de Ni (eV) de superredes $n\text{Ni}/n\text{Cu}$ para $J=J_0=1.07\text{eV}$. $\Delta\eta_i$ es la diferencia de ocupación electrónica de la capa i con respecto al valor del material puro en la fase paramagnética, $\Delta\eta_{i\mu}$ es la componente correspondiente a la banda μ y $-e\Delta\eta$ es la transferencia de carga por celda de un material a otro. m_i y $m_{i,sp}$ son la magnetización total de la capa i y la contribución de la banda sp . La energía total E_T está referida a la energía de la fase paramagnética.

(a)



(b)

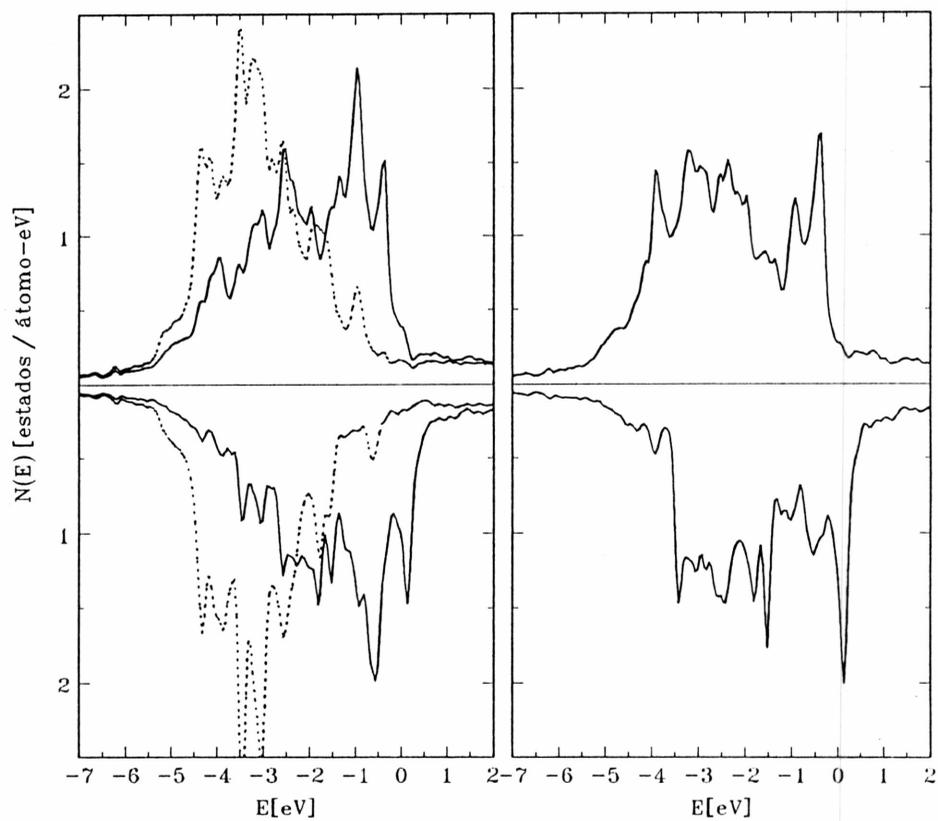


Figura 7 Densidades locales de estados por espín de las superredes 3Ni/3Cu (a) en la dirección (111) y (b) en la dirección (001) . A la izquierda las $N(E)$ correspondientes a las capas de la interfaz (Ni en línea llena y Cu punteada), a la derecha las $N(E)$ correspondientes a la capa interior de Ni.

conserva el pico en el borde de la banda d , éste es menos pronunciado que en el Ni puro. En el caso del Cu el pico del borde de la banda d desaparece por completo pero no tiene consecuencias en las propiedades electrónicas del Cu ya que la banda d está casi totalmente ocupada. Las densidades de estados de las capas interiores de Ni presentan características similares al Ni puro.

La disminución del magnetismo por átomo de Ni se observa experimentalmente y fue mencionada en el capítulo II. Para el caso particular de la superred 3Ni/3Cu(111) obtenemos una reducción del momento magnético en la interfaz del 28% que se compara bien con la obtenida por Jarlborg y Freeman (1982) en un cálculo *ab-initio* para el mismo sistema (31%).

En cuanto a las transferencias de carga no existen muchos experimentos ni estudios detallados de cálculos *ab-initio* con los cuales comparar. Jarlborg y Freeman (1982) calcularon las transferencias de carga por capa para dos superredes, 3Ni/3Cu(111) y 6Ni/6Cu(111), obteniendo que la transferencia de carga tiene signo contrario en los dos casos. Para la superred 3Ni/3Cu $\Delta\eta_i$ tiene el mismo signo y magnitud que en nuestros cálculos en las interfaces pero el valor de la transferencia de carga total, $-e\Delta\eta$, es de mayor magnitud ($\Delta\eta_{Ni} = -0.21$) que el que obtenemos nosotros ($\Delta\eta_{Ni} = -0.07$). En otro trabajo más reciente (Leuken, 1990) se estudian los perfiles de transferencias de carga para superredes $n\text{Nb}/n\text{Zr}$ con $n=1,2,\dots,5$. Aunque se trata de otro sistema la comparación con este cálculo *ab-initio* es relevante porque se trata de dos metales de transición vecinos y se obtienen transferencias de carga del mismo orden de magnitud y en el mismo sentido ($\Delta\eta_{Zr} < 0$) que en nuestros cálculos para todas las superredes estudiadas.

En la figura 8 comparamos los resultados obtenidos a medida que fuimos mejorando el modelo para las superredes Ni/Cu(111). En cada figura comparamos la densidad de estados de la banda minoritaria del Ni puro con la correspondiente a un sitio de Ni en la interfaz de una superred con Cu. Se ve que la incorporación de la simetría de los orbitales d , en (b), mejora algunos aspectos de la densidad de estados con respecto al modelo (a) en el cual la banda d era considerada como una banda de simetría s . Por ejemplo, tanto en (b) como en (c), la densidad de estados en la superred aumenta con respecto al bulk para un rango de energías que va desde -1.5 eV hasta el nivel de Fermi y disminuye hacia el borde izquierdo de la banda d . Pero mientras en (b) el borde derecho de la banda permanece como en el material puro, en (c), la hibridización con la banda sp del Cu disminuye el pico dando lugar a la disminución del magnetismo en la interfaz. Dado que la capa interior de Ni para los sistemas 3Ni/3Cu ya posee las características del Ni puro, no estudiamos superredes con un número mayor de capas.

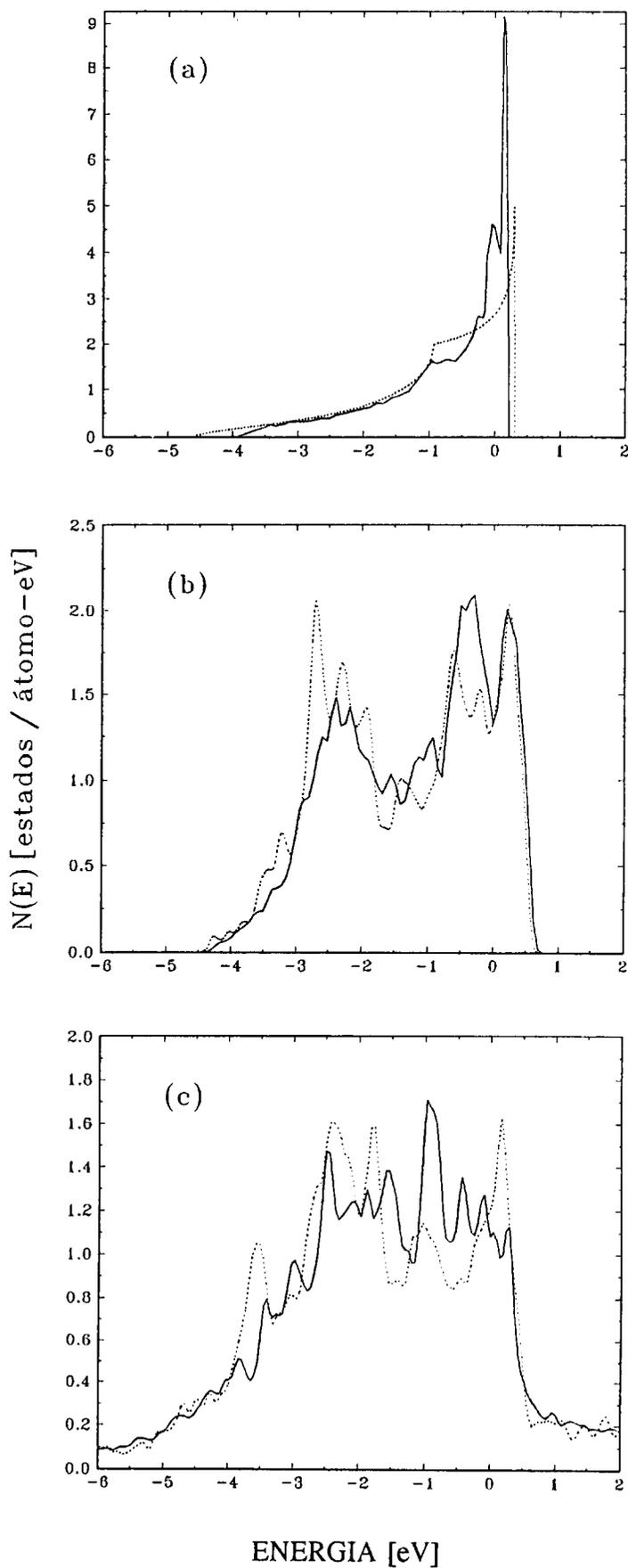
Figura 8 Densidad local de estados del Ni de la interfaz en superredes Ni/Cu tratadas con distintas aproximaciones.

En línea punteada: densidad de estados de la banda (-) del Ni puro. En línea llena: densidad de estados de la banda (-) en un sitio de Ni de la interfaz en una superred Ni/Cu.

(a) solamente la banda d considerada como cinco bandas de simetría s degeneradas. (Fig.1, cap.II)

(b) solamente la banda d. (Tabla X, cap.II)

(c) las bandas s, p y d con hibridización. (Fig.7a, cap.III)

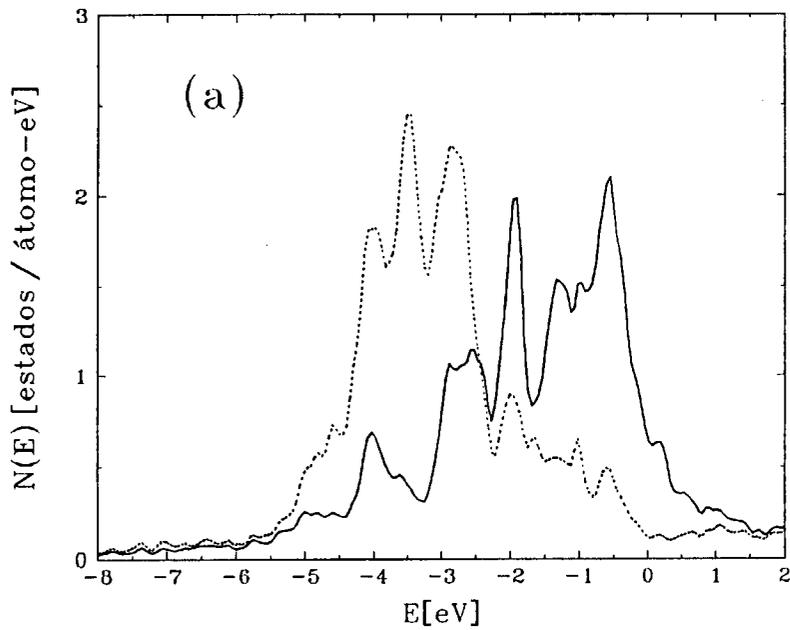


Superredes 1Ni/1Cu

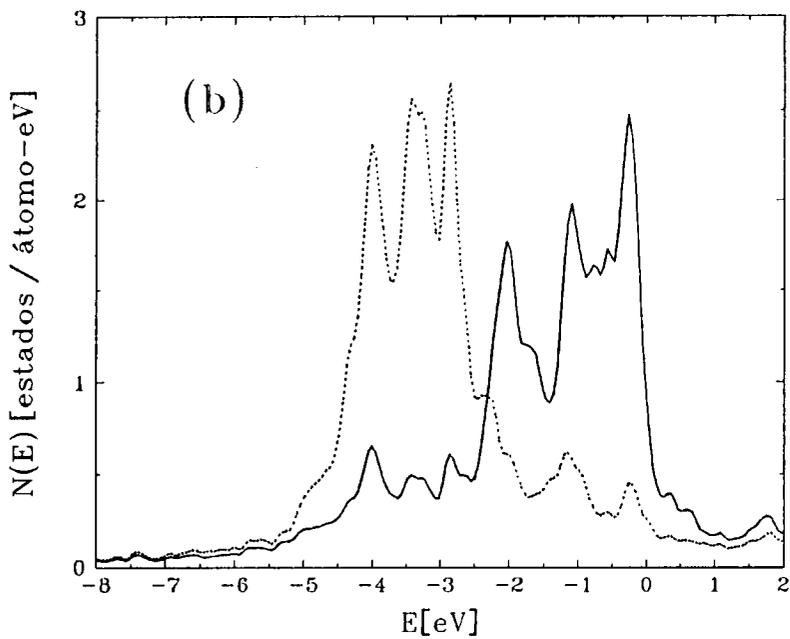
Los resultados teóricos y experimentales concuerdan en líneas generales al afirmar que en las superredes Ni/Cu se reduce el momento magnético por átomo de Ni y que el fenómeno está localizado en las interfaces. Sin embargo hay cierta discusión en torno a la existencia o no de capas magnéticamente muertas en las interfaces. Algunos resultados experimentales (Gyorgy, 1980; Xiao, 1987) parecen ser consistentes con la idea de que las superredes con sólo una o dos capas de Ni tienen $m=0$. Sill *et al.* (1985) obtienen que en superredes Ni/Cu(001) con una y dos capas de Ni, el momento magnético es menor que el error experimental. Freeman *et al.* (1983) en un cálculo para superredes (001) obtienen que en el sistema 1Ni/7Cu la capa de Ni tiene un momento magnético no nulo de $0.12\mu_B$.

Para ver cuan lejos de ser ferromagnéticas están estas superredes en nuestros cálculos hemos realizado un estudio en función del parámetro J y encontramos que las soluciones con $m \neq 0$ aparecen para $J > J_E = 1.21\text{eV}$ en la superred 1Ni/1Cu(001) y para $J > J_E = 1.40\text{eV}$ en la superred 1Ni/1Cu(111). En la figura 9 (a) y (b) graficamos la densidad de estados paramagnética para ambas superredes. Se ve que ambas densidades de estados presentan un pico pronunciado en el borde de la banda d (aún más pronunciado que en el Ni puro) pero el nivel de Fermi se encuentra después de la caída del pico. Como resultado no existen soluciones ferromagnéticas para $J = J_0 = 1.07\text{eV}$. Sin embargo para la superred 1Ni/1Cu (001) el ferromagnetismo aparece para un valor bastante cercano de J y tiene sentido estudiar con un poco de detalle en que condiciones podría modificarse este resultado.

En la tabla VII se ve que las transferencias de carga son bastante mayores que en las superredes $n\text{Ni}/n\text{Cu}$ con $n=2$ y 3. En la dirección (111) la transferencia de carga tiene lugar de la banda sp del Ni a la sp del Cu mientras que en la (001) hay una transferencia adicional de $0.08e$ hacia la banda d del Ni. Si por alguna razón la banda d del Ni se desocupara un poco, la parte más pronunciada del pico de la banda d se acercaría al nivel de Fermi y aumentarían las posibilidades de hallar una solución con $m \neq 0$ en la superred 1Ni/1Cu(001). Dado que la banda sp del Cu recibe $0.12e$ uno podría pensar que un aumento en el número de capas de Cu ayudaría a desocupar la banda d del Ni. Para ver si esta hipótesis es correcta hemos estudiado las superredes 1Ni/ $n\text{Cu}$ para $n=1,2$ y 4. En la figura 10 se muestran las densidades de estados correspondientes a la fase paramagnética de estas superredes y el valor de J para el cual aparecen soluciones ferromagnéticas. Se ve que el efecto de agregar Cu desplaza el nivel de Fermi hacia energías mayores y disminuye la probabilidad de encontrar magnetismo en estas superredes.



$$J_E = 1.40\text{eV}$$



$$J_E = 1.21\text{eV}$$

Figura 9 Densidades locales de estados por espín en las superredes (a) 1Ni/1Cu(111) y (b) 1Ni/1Cu(001), ambas correspondientes a la fase paramagnética. Las curvas en línea llena corresponden a los sitios de Ni y en línea de puntos a los de Cu. Las energías están referidas al nivel de Fermi. A la derecha se indica el valor de J a partir del cual existen soluciones ferromagnéticas para estas superredes.

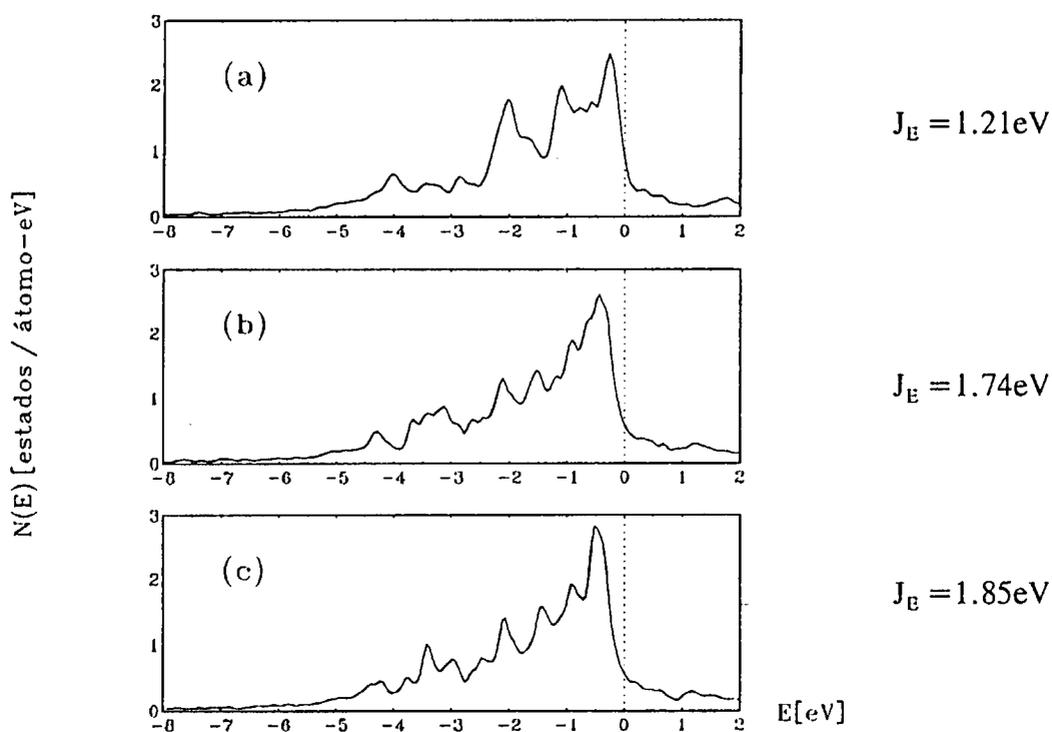


Figura 10 Densidad local de estados paramagnética por espín de la capa de Ni en las superredes: (a) 1Ni/1Cu, (b) 1Ni/2Cu y (c) 1Ni/4Cu. Las energías están referidas al nivel de Fermi. J_E indica el valor del parámetro J a partir del cual la superred adquiere un momento magnético.

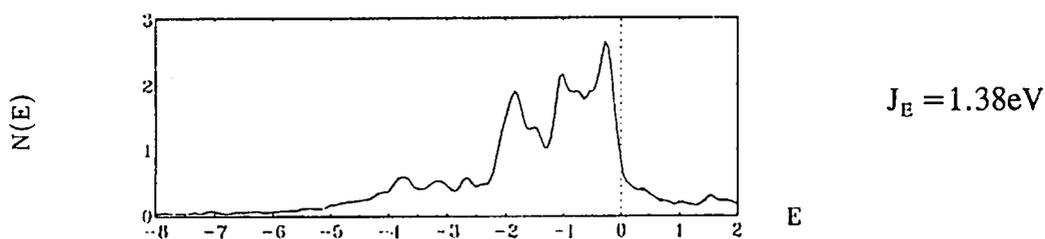


Figura 11 Idem figura 10(a) pero suponiendo que la capa de Ni sufre un estiramiento del 2.55% (es decir que se han tomado parámetros que corresponden al volumen de equilibrio del Cu).

En los cálculos que hemos presentado despreciamos la diferencia entre los parámetros de red del Cu y el Ni, pero en una superred de pocas capas crecida sobre un sustrato de cobre es probable que el Ni tenga el parámetro de red del Cu. Hemos calculado la variación en los parámetros del Ni debida a un estiramiento del 2.55% y obtuvimos que tampoco existen soluciones con $m \neq 0$ para $J=J_0$. En la figura 11 mostramos la densidad de estados local en la capa de Ni para esta superred. Se ve que es más angosta que la de la figura 9a pero el nivel de Fermi cae en la misma posición respecto al pico. Por lo tanto concluimos que en el marco de nuestro modelo las superredes 1Ni/1Cu en ambas direcciones de crecimiento epitaxial son paramagnéticas.

C) Comparación con films de Ni puro

De los resultados discutidos en la sección anterior queda claro que el efecto principal en las superredes Ni/Cu es una reducción del magnetismo por átomo de Ni en las interfaces que llega a anular directamente el momento magnético en los casos de superredes con una capa de Ni.

En las superredes 1Ni/1Cu los átomos de Ni forman una estructura bidimensional. Cabe preguntarse si la reducción drástica del magnetismo en estas superredes con respecto al Ni puro lo es también con respecto a una monocapa libre de Ni. Si bien una "monocapa libre" es una idealización, su estudio es útil para separar los efectos de dimensionalidad e hibridización con el Cu en la superred.

Para realizar los cálculos en monocapas o films delgados libres utilizamos el método de cálculo del capítulo I pero para tener en cuenta el "spill over" agregamos a cada lado del film una capa extra de orbitales tipo s que llamaremos s' . Las densidades locales que se obtienen son poco sensibles a los parámetros que se elijan para los orbitales s' (dentro de cierto rango) y se comparan bien con los obtenidos en cálculos LMTO (Fabricius, 1994a).

En la tabla VIII se muestran los resultados obtenidos para las monocapas de Ni en las direcciones (111) y (001). Ambos sistemas son magnéticos y, en particular, la monocapa en la dirección (001) presenta una magnetización mayor que el material puro.

	i	$\Delta\eta_{id}$	$\Delta\eta_i$	m_{id}	m_i	\bar{m}_{Ni}
(111)	s'	-	0.17	-	0.0	0.39
	Ni	0.06	-0.33	0.40	0.39	
(001)	s'	-	0.19	-	-0.01	0.75
	Ni	0.19	-0.38	0.78	0.77	

Tabla VIII Transferencias de carga y magnetizaciones (en μ_B) en monocapas libres de Ni. El índice i denota el sitio de Ni o la capa de orbitales s' .

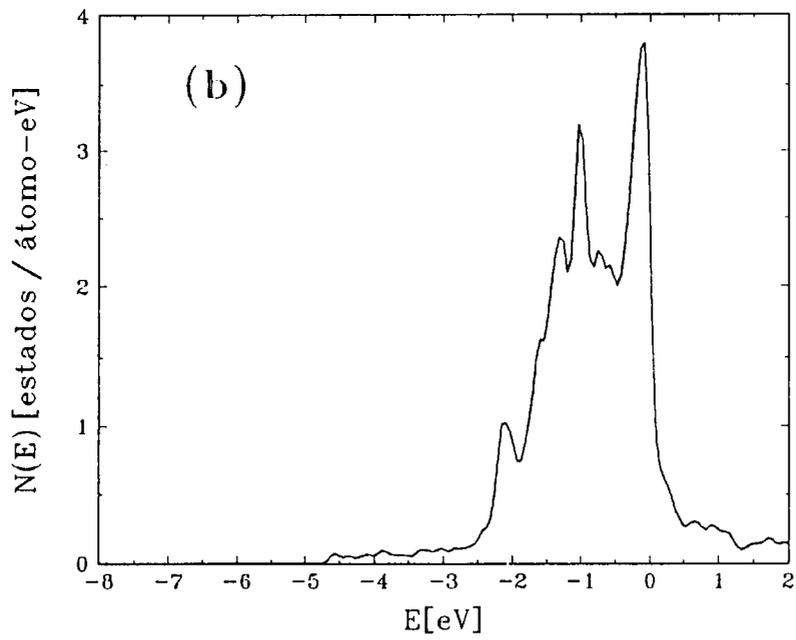
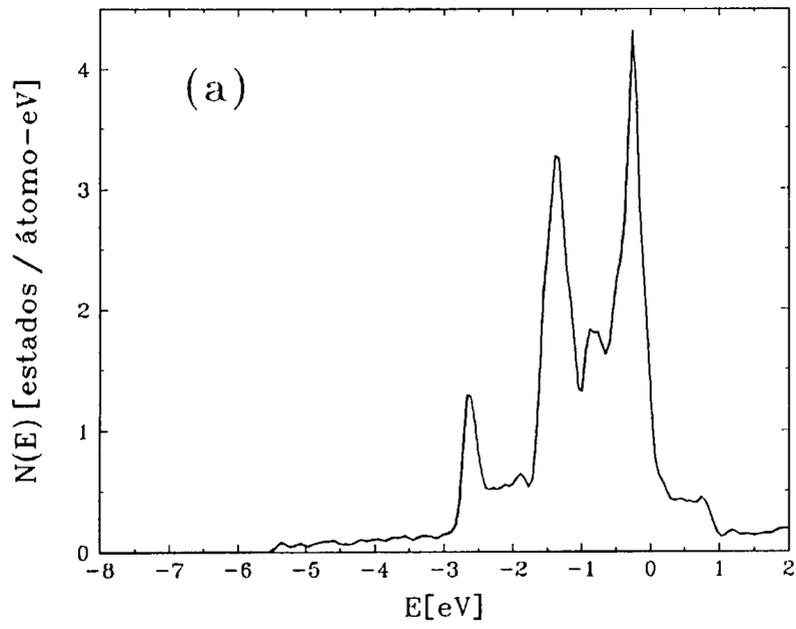


Figura 12 Densidades locales de estados por espín de monocapas libres de Ni en la fase paramagnética. (a) Superficie (111), (b) superficie (001). Las energías están referidas al nivel de Fermi.

En la fig. 12 se muestran las densidades de estados paramagnéticas para las monocapas con el fin de compararlas con las de la figura 9. Se ve que todas las $N(E)$ presentan el pico en el extremo derecho de la banda d pero las $N(E)$ de las superredes son más anchas que las de las monocapas y se nota la hibridización con la banda d del Cu. Por lo tanto concluimos que en las superredes 1Ni/1Cu es la hibridización con el Cu lo que anula el magnetismo ya que tanto las monocapas como el sólido de Ni puro son ferromagnéticos. Hay que remarcar que el caso de la dirección (001) es realmente delicado ya que el factor que determina el comportamiento magnético es una diferencia de 0.1 eV en las posiciones de los niveles de Fermi.

Estos resultados son coherentes con los obtenidos por Tersoff y Falicov (1982) para monocapas de Ni sobre un sustrato de Cu. Estos sistemas constituyen un caso de coordinación intermedia entre las monocapas libres y las superredes y Tersoff *et al.* encuentran que la monocapa crecida sobre Cu(001) es magnética y sobre Cu(111) no.

A) Antecedentes teóricos y experimentales

El sistema Fe/Cu ha despertado un interés creciente en los últimos años. El Cu y la fase γ -FCC del Fe tienen parámetros de red muy semejantes a temperatura ambiente y además ambos materiales son insolubles, estas dos condiciones hacen al sistema Fe/Cu apropiado para el crecimiento epitaxial. Por otra parte el estudio de las superredes de Fe/Cu puede aportar información sobre las propiedades magnéticas de la fase FCC del Fe que es estable como material puro sólo a altas temperaturas y en la fase paramagnética.

Los resultados experimentales de propiedades estructurales y magnéticas del Fe FCC cuando se crece sobre Cu (ya sea en films delgados o formando superredes) son bastante contradictorios y muy dependientes de las condiciones del experimento (Rau, 1986; Macedo, 1988; Magnan, 1991; Tian, 1992). Además, existen pocos trabajos en los que se estudien ambos tipos de propiedades usando las mismas muestras por lo cual algunos autores sostienen que las evidencias de magnetismo en Fe FCC en realidad corresponden a conglomerados de Fe en la fase BCC. Uno de estos pocos trabajos es el de Cheng *et al.* (1993) que usa diversas técnicas encontrando que en superredes en las que el Fe crece epitaxialmente con el Cu existe un momento magnético a $T=0$. En la figura 13 se muestran algunos de los resultados del trabajo de Cheng *et al.* Se ve que el magnetismo es menor para las muestras en las que el Fe tiene estructura FCC pero aun para la muestra G (3Fe/9Cu) el experimento detecta un momento magnético que extrapolando a $T=0$ es de $0.88 \mu_B$.

Algunos autores sostienen que el comportamiento contradictorio del Fe FCC en las superredes con Cu debe atribuirse a la transición de fase en función del volumen que diversos cálculos teóricos predicen para la fase FCC del Fe (Moruzzi, 1986; Krasko, 1987; Moruzzi, 1989; Häglund, 1993). Esta transición, de la fase paramagnética a distintos estados magnéticos del Fe FCC, tendría lugar a $T=0$ a un volumen de equilibrio próximo al del Cu. Podría esperarse entonces un comportamiento delicado en función de la temperatura: mientras que un aumento de la temperatura se opone a cualquier forma de orden, hay un efecto opuesto debido al aumento del volumen atómico que favorece el magnetismo.

TABLE I. Layer thickness, crystal structure, and spontaneous magnetization of the grown films.

Sample	No. of bilayers	d_{Fe} (Å) ^a	d_{Cu} (Å) ^b	Structure ^c	Magnetization (emu/cm ³) ^d
A	1	1050.0		bcc	1530
B	25	42.0	40.0	bcc	1545
C	25	42.0	80.0	bcc	1487
D	25	42.0	124.0	Distorted bcc	1391
E	50	21.0	62.0	Distorted bcc	1144
F	100	10.5	31.0	fcc	150
G	167	6.3	19.0	fcc	0
H	1		3300.0	fcc	

^aThickness of individual Fe layer.

^bThickness of individual Cu layer.

^cCrystal structure of the Fe films as determined by XRD and/or EXAFS except for sample H, where it represents that of the Cu film. Due to lack of XAFS data on samples B and C, the assignment of their structures was based only on the XRD results.

^dRoom-temperature spontaneous magnetization of the Fe films.

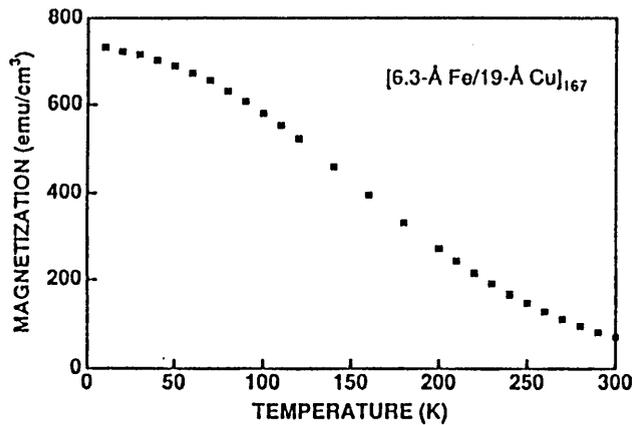


FIG. 11. Thermomagnetic curve of sample G measured at a field of 5 kOe.

Figura 13 Resultados experimentales de Cheng et al. (1993) sobre propiedades estructurales y magnéticas de superredes Fe/Cu.

Vale la pena mencionar que no sólo los resultados experimentales han dado lugar a controversias, también los cálculos teóricos predicen distintas fases de equilibrio para el Fe FCC al volumen atómico del Cu ($a_{\text{Cu}}=3.61\text{Å}$). En particular Moruzzi *et al.* (1989) utilizando la aproximación de la densidad local (LSDA) encuentran que la fase más estable a ese volumen de equilibrio es la antiferromagnética mientras que otro cálculo *ab-initio* realizado por Häglund (1993) incorporando una corrección al potencial de intercambio y correlación (GGA) predice que es más estable la ferromagnética. Sin embargo todos los cálculos citados coinciden en señalar que dentro de un rango de variación del parámetro de red de 3.43Å a 3.67Å el Fe FCC experimenta una transición de la fase paramagnética a la ferromagnética.

En esta sección estudiamos el efecto del Cu en las propiedades magnéticas del Fe FCC cuando ambos materiales forman superredes crecidas en la dirección (111). Aplicamos el método de cálculo desarrollado en el capítulo I considerando el volumen atómico del Fe BCC en todos los casos, es decir, el Fe puro BCC y FCC y el Fe en las superredes. Mantenemos fijo el volumen del Fe ya que no esperamos obtener con un hamiltoniano de enlaces fuertes las pequeñas diferencias de volumen por minimización de la energía. En cambio pensamos que es posible con nuestro modelo describir cualitativamente a través de los cambios en las densidades locales de estados los efectos de dimensionalidad e hibridización debidos a la interfaz con el Cu.

B) Descripción de los materiales puros: Fe (BCC) y Fe (FCC)

En la tabla IX se dan los parámetros del Fe BCC y FCC al volumen de equilibrio del Fe BCC. Con el fin de determinar el valor apropiado para el parámetro J que utilizaremos en el cálculo de las superredes Fe/Cu (ya lo hemos incluido en la tabla IX) comenzamos por estudiar la fase BCC del Fe. Utilizamos el criterio de ajustar J de manera que nuestro modelo reproduzca la magnetización experimental de $2.2\mu_B$ para el Fe BCC puro y tomamos luego ese mismo valor de J para el Fe en la fase FCC ya que al ser un parámetro atómico no es de esperar que su valor se modifique (Krasko, 1987).

Fe	ϵ_s	ϵ_p	$\epsilon_d^{T_{2g}}$	$\epsilon_d^{E_g}$	$ss\sigma$	$pp\sigma$	$pp\pi$	$dd\sigma$	$dd\pi$
(FCC)	2.42	7.00	-2.07	-2.21	-1.04	1.83	-0.23	-0.70	0.30
(BCC)	2.50	7.04	-2.00	-2.29	-1.28	2.15	-0.33	-0.80	0.39
					-0.44	0.85	-0.04	-0.37	0.07
Fe	$dd\delta$	$sp\sigma$	$sd\sigma$	$pd\sigma$	$pd\pi$	U_{ss}	U_{sd}	U_{dd}	J
(FCC)	-0.03	1.38	-0.82	-1.10	0.26	0.75	0.97	2.33	1.16
(BCC)	-0.04	1.66	-0.96	-1.28	0.36	0.75	0.97	2.33	1.16
	-0.00	0.62	-0.40	-0.56	0.06				

Tabla IX Energías de sitio, parámetros de Slater y Koster e integrales coulombianas efectivas del Fe puro en eV. Para el Fe(BCC) se dan los parámetros de S. y K. de primeros y segundos vecinos.

Primero calculamos el Fe BCC en la fase paramagnética utilizando interacciones a primeros y segundos vecinos. En la figura 14 se compara la densidad de estados obtenida con la calculada por Moruzzi (1978). Se obtuvieron $E_F = -1.37$ eV y las ocupaciones electrónicas por banda: $\eta_s = 0.66$, $\eta_p = 0.76$ y $\eta_d = 6.58$ que usamos como ocupaciones de referencia, η_{μ}^0 , para buscar autoconsistentemente las soluciones ferromagnéticas del modelo.

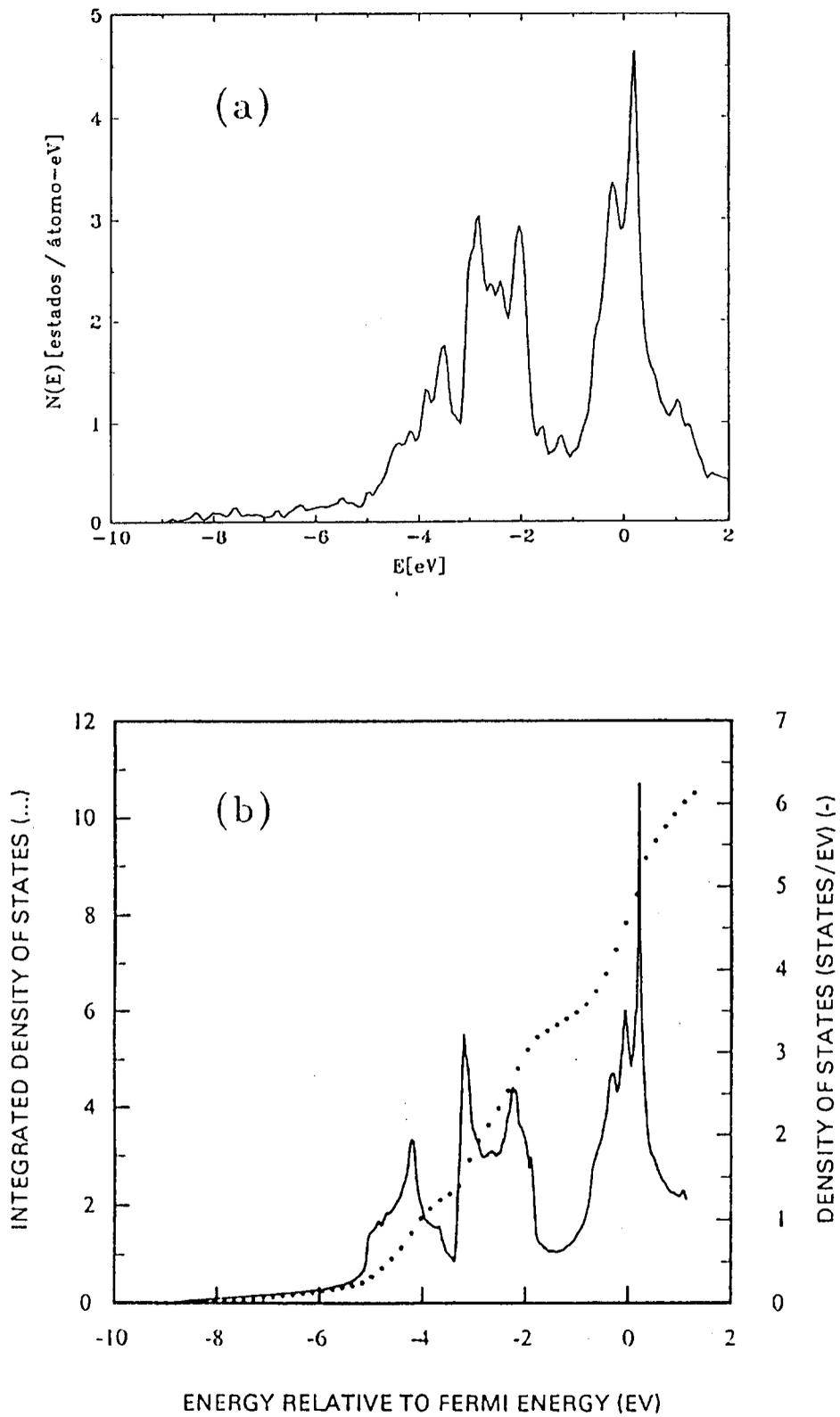
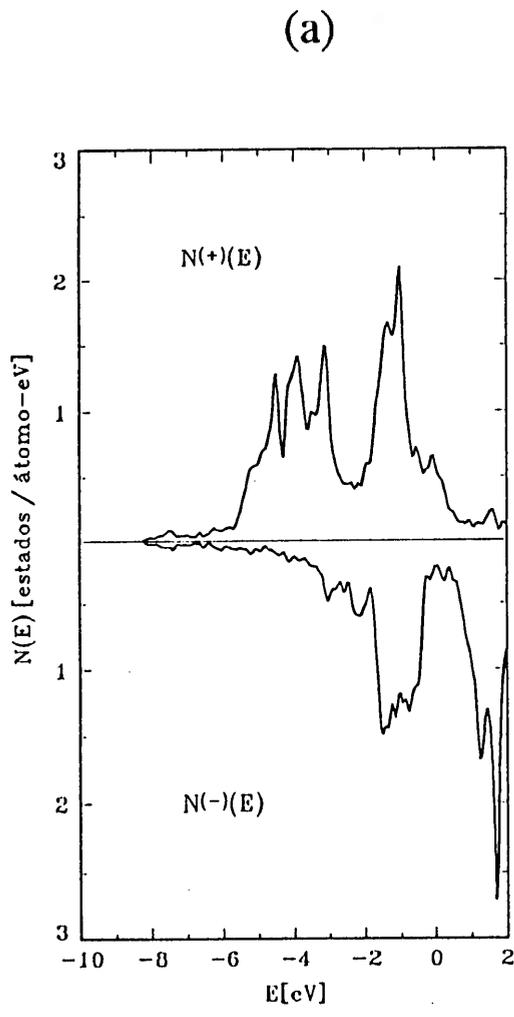


Figura 14 Densidad de estados total del Fe (BCC) puro paramagnético (a) calculada con el método descrito en el capítulo I, (b) calculada por Moruzzi (1978).

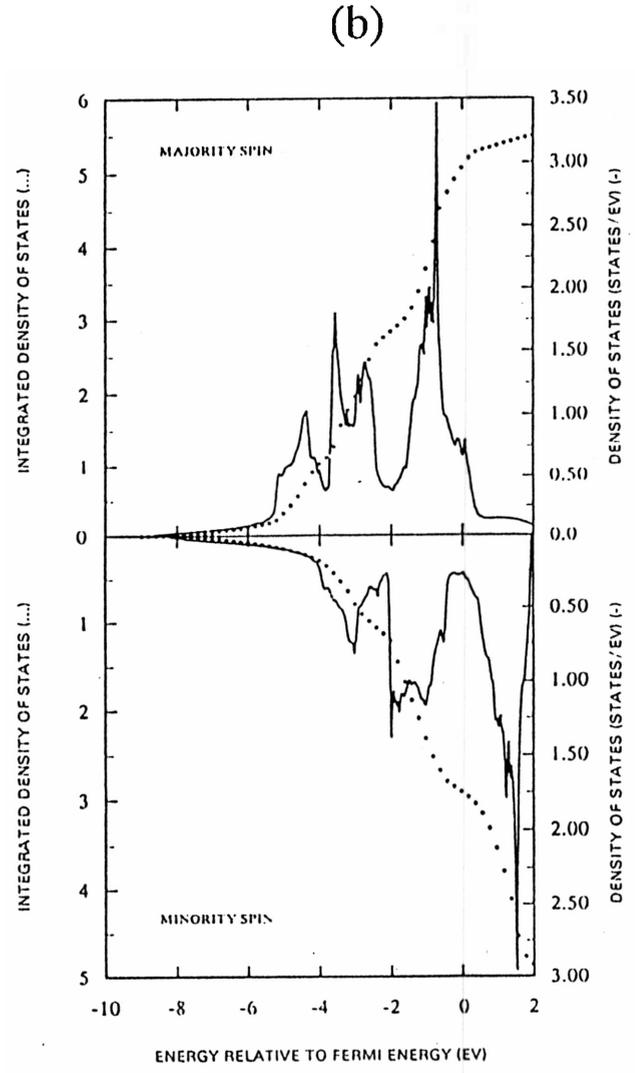


$E_T = -0.56 \text{ eV}$

$E_d = -0.60 \text{ eV}$

$E_p = -0.04 \text{ eV}$

$E_s = -0.00 \text{ eV}$



$E_T = -0.29 \text{ eV}$

Figura 15 Densidades de estados por espín del Fe (BCC) puro ferromagnético (a) calculadas con el método descrito en el capítulo I, (b) calculadas por Moruzzi (1978). Abajo, energías totales por átomo de Fe referidas a la fase paramagnética.

Obtuvimos que el valor de $J=1.16\text{eV}$ da un valor medio de $2.2\mu_B$ para la magnetización sobre 10 muestreos de 1000 puntos en el espacio recíproco analizados. Los errores obtenidos fueron de 0.01 e en la ocupación de la banda d , $0.03\mu_B$ en la magnetización, 0.09 eV en la energía total y 0.01 eV en la diferencia de energía total con respecto a la fase paramagnética. En la figura 15 se comparan la densidad de estados de la fase ferromagnética obtenida con la calculada por Moruzzi. El acuerdo es razonable pero se ve que la separación entre las bandas mayoritaria y minoritaria es un poco mayor en nuestro cálculo. En realidad la separación entre las bandas (+) y (-) en el cálculo de Moruzzi es levemente dependiente de la energía como consecuencia del angostamiento que sufre la banda más ocupada. Este angostamiento de la banda (+) que se observa en los cálculos *ab-initio* polarizados, aumenta el magnetismo. Como en nuestro modelo las integrales de salto son independientes del espín no tenemos en cuenta este efecto y sobreestimamos la separación entre las bandas (+) y (-) y el valor de J que reproduce la magnetización observable para el Fe BCC.

En la figura 16 se muestra la dependencia de la magnetización y la energía total con el parámetro J . En la tabla X se comparan las magnetizaciones por banda obtenidas para $J=1\text{eV}$ y $J=1.16\text{eV}$ con los resultados de un cálculo polarizado LMTO de Andersen (1985). Se ve que si bien con $J=1.16$ se obtiene la magnetización correcta, con $J=1$ es mejor el acuerdo global con los cálculos *ab-initio*. Incluso la energía de -0.36eV con respecto a la fase paramagnética (fig. 16) se aproxima más a los -0.29eV obtenidos por Moruzzi. Por lo tanto tomaremos en nuestros cálculos para las superredes $J=J_0=1.16\text{eV}$ pero lo consideraremos como una cota superior.

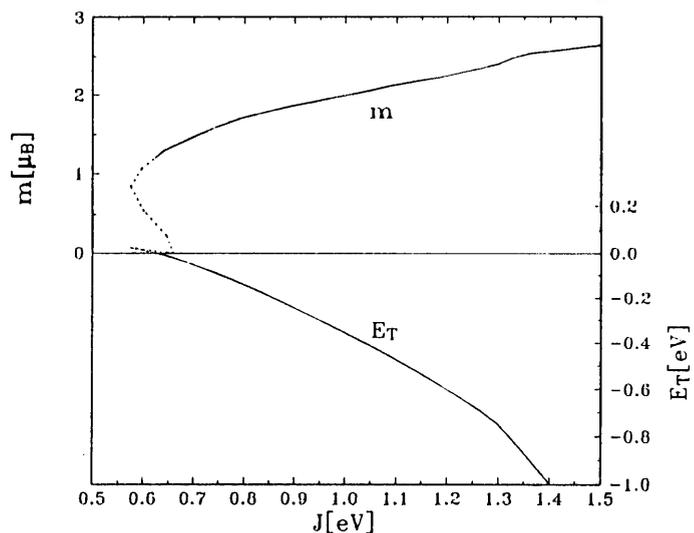


Figura 16 Magnetización y energía total en función del parámetro J para el Fe (BCC) puro. La línea llena indica las soluciones estables.

		m_s	m_p	m_d	m_f	m	ΔE_F
(a)	$J=1.16$	-0.03	-0.10	2.33	-	2.20	-0.18
	$J=1.00$	-0.02	-0.08	2.10	-	2.00	-0.07
(b)		-0.01	-0.05	2.23	0.01	2.18	-0.03

Tabla IX Magnetizaciones por banda (en μ_B) del Fe BCC puro calculadas (a) en este trabajo para dos valores de J y (b) por Andersen (1985). ΔE_F indica el cambio en la posición del nivel de Fermi con respecto a la fase paramagnética (en eV).

El siguiente problema estudiado fue la magnetización del Fe FCC puro en función del parámetro J . En la figura 17 se muestran las curvas de la magnetización y la energía total en función de J obtenidas como se explicó en el capítulo I (sección 7) para un conjunto de 1000 puntos al azar en el espacio recíproco. Las líneas de puntos indican las soluciones con energía mayor que la paramagnética. Se ve que las soluciones ferromagnéticas estables (línea llena) comienzan para $J > J_E = 1.26\text{eV}$. Para $J < J_E$, la solución estable es la paramagnética. Como J es a lo sumo J_0 en nuestro modelo concluimos que el Fe FCC no es ferromagnético al volumen de equilibrio del Fe BCC. Otros muestreos de 1000 puntos dan valores similares para J_E aunque la forma de la curva puede presentar algunas variaciones. Si bien los cálculos de las energías totales dentro de un esquema de enlaces fuertes pueden ser cuestionados, en función de los resultados presentados en este trabajo, creemos que los signos de las diferencias de energías totales entre diferentes fases obtenidos son correctos. Por ejemplo, obtenemos que la fase ferromagnética del Fe BCC es 0.3eV menor en energía por átomo de Fe que la fase paramagnética FCC. Esta diferencia de energías tiene el signo correcto de acuerdo a la experiencia y además es del mismo orden de magnitud que los 0.2eV que obtiene Moruzzi (1986) en sus cálculos *ab-initio*. (No hemos considerado las soluciones antiferro o ferrimagnéticas del Fe FCC puro).

C) Resultados de superredes Fe/Cu y comparación con films de Fe puro

El parámetro de red del Cu ($a_{\text{Cu}} = 3.60\text{\AA}$) y del Fe FCC ($a_{\text{Fe}}^{\text{FCC}} = 3.61\text{\AA}$) al volumen de equilibrio del Fe BCC son prácticamente iguales, de manera que los parámetros utilizados en el cálculo de las superredes se determinan directamente a partir de los que se dieron para el Cu y Fe FCC puros en las tablas V y IX respectivamente. Estudiamos superredes de estructura FCC (111) y a los efectos de calcular el término de Madelung tomamos $a = 3.61\text{\AA}$ y $U_{\text{MAD}} = 2.67\text{eV}$.

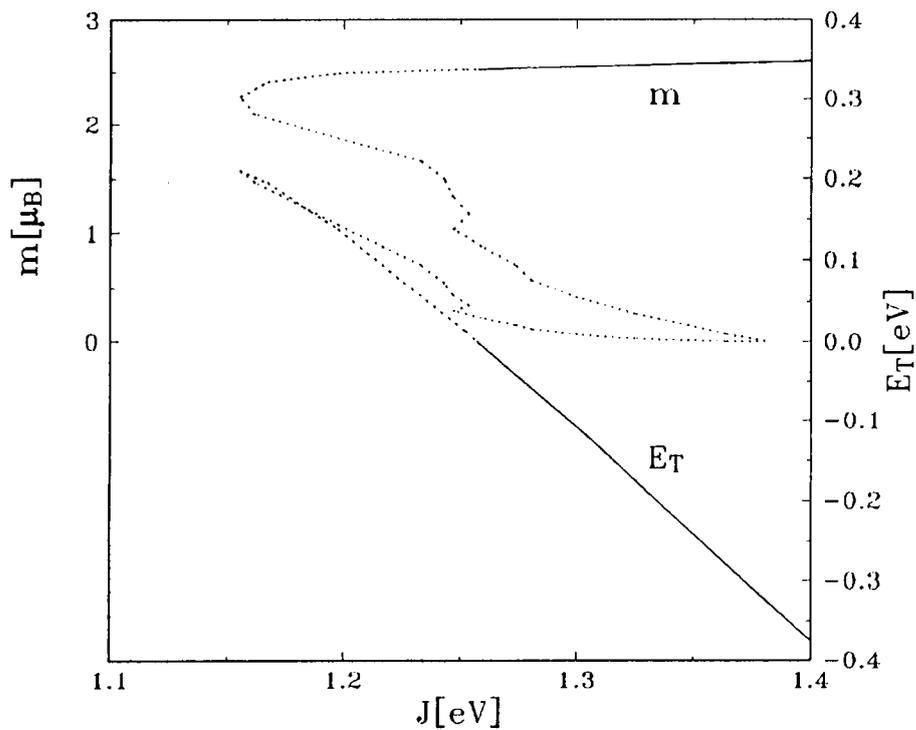


Figura 17 Magnetización y energía total del Fe FCC puro en función del parámetro J . La línea llena representa soluciones estables y la punteada inestables o metastables. Para $J < J_E = 1.26\text{eV}$ la solución estable es la paramagnética. Las energías están referidas a la fase paramagnética. Cuando el parámetro de red es incrementado en apenas el 3% toda la curva se desplaza hacia la izquierda y la solución ferromagnética aparece para $J=1\text{eV}$.

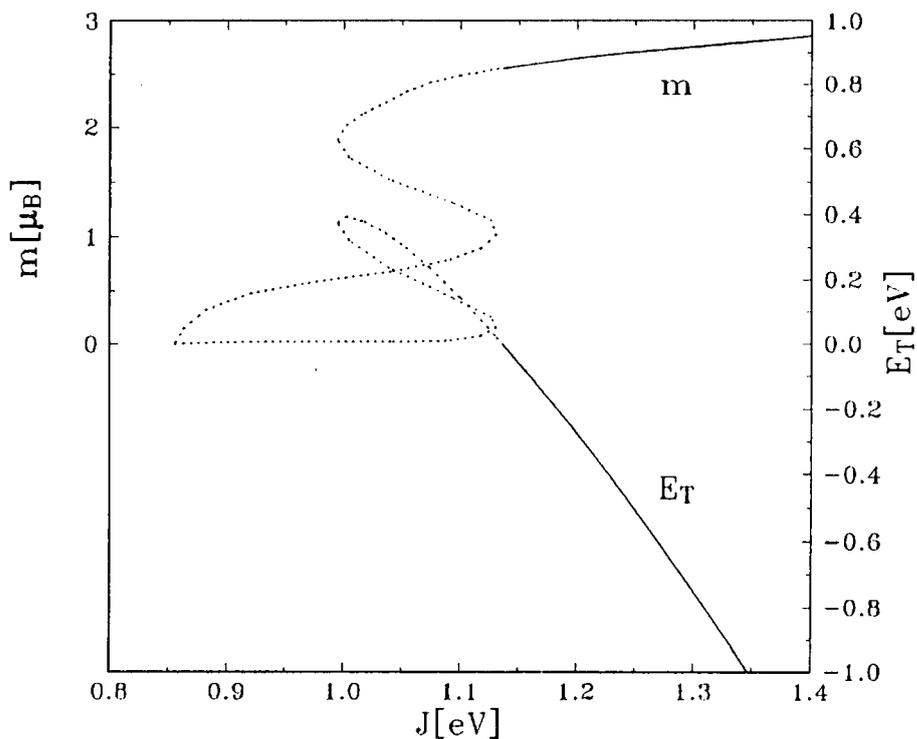


Figura 18 Idem figura 17 para el Fe en la superred 2Fe/2Cu.

El primer problema estudiado fue la superred 2Fe/2Cu. En la figura 18 se muestran las curvas de la magnetización y energía total por átomo de Fe en función del parámetro J . Se observa que en este caso las soluciones ferromagnéticas aparecen para valores de J mucho menores que para el Fe FCC puro (figura 17). En particular J_0 es muy similar a J_E y por lo tanto la superred tiene una probabilidad mayor de ser ferromagnética que el Fe FCC puro. En realidad en el rango $0.86\text{eV} < J < 1\text{eV}$ existen una solución paramagnética y una ferromagnética prácticamente degeneradas en energía. Para J entre 1eV y 1.13eV hay una solución de bajo momento magnético con aproximadamente la misma energía que la paramagnética y una solución de alto momento magnético que es menos estable. Para valores de J mayores que $J_E = 1.13\text{eV}$ la única solución ferromagnética es claramente más estable que la paramagnética. Se ve que un pequeño cambio en el parámetro J da en este caso un gran cambio en el momento magnético (de $m < 1\mu_B$ a $m > 2.2\mu_B$). Pequeños cambios en las condiciones experimentales, por ejemplo en el proceso de crecimiento epitaxial, podrían dar lugar a cambios importantes en el estado magnético. De hecho, tanto en este caso como en la figura 17, una expansión de la red daría origen a un angostamiento de la banda y un nuevo gráfico de m vs. J se correría hacia valores menores de J dando valores mayores de la magnetización para el mismo J .

La superred 2Fe/2Cu se comporta como un sistema de baja dimensionalidad que favorece la aparición del magnetismo. Para mostrar esto hemos graficado en la figura 19 las densidades parciales de estados de la superred 2Fe/2Cu en la fase paramagnética junto con la densidad de estados del Fe FCC puro y de una bicapa libre de Fe también en la fase paramagnética. Para calcular la bicapa libre utilizamos el mismo método mencionado en la sección anterior para las monocapas libres de Ni (Fabricius, 1994a). Se ve que el nivel de Fermi cae en un pico de la densidad de estados de la bicapa libre y de la densidad parcial de estados del Fe en la superred y que dicho pico no está presente en la densidad de estados del Fe FCC puro. Como hemos visto de nuestros resultados previos un aumento de la densidad de estados en E_F favorece la aparición de magnetismo. También el criterio de Stoner, que provee una primera aproximación al estudio de los sistemas ferromagnéticos explica la aparición del magnetismo en este caso ya que la condición suficiente para la existencia de una fase ferromagnética, $J > 1/N(E_F)$, es satisfecha por la superred y la bicapa y no por el Fe FCC puro. La similitud entre la bicapa libre y la superred se debe a la pequeña interacción entre el Fe y el Cu,

$$\varepsilon_d^{Fe} - \varepsilon_d^{Cu} = 2.32\text{eV} \gg d\sigma^{Fe-Cu} = 0.53\text{eV}$$

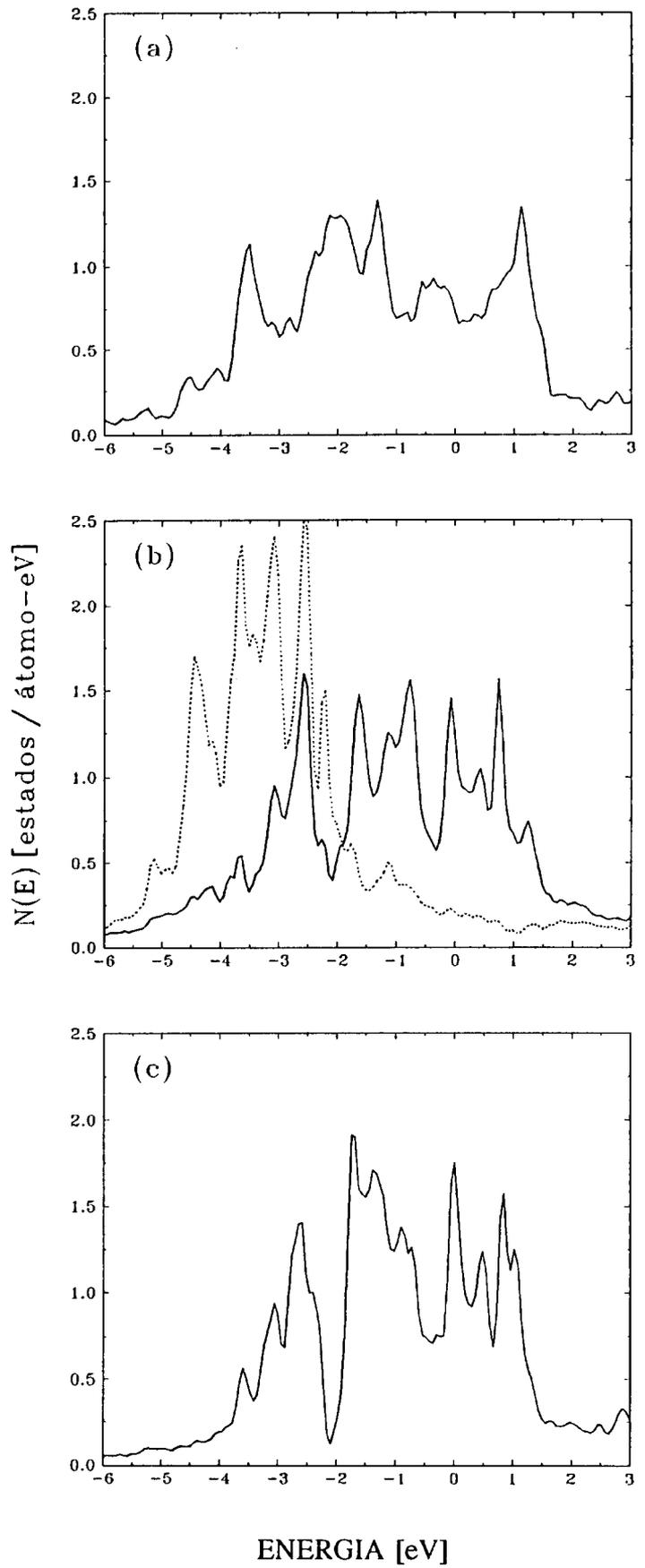


Figura 19

Densidades de estados por spin de la fase paramagnética de (a) Fe FCC, (b) superred 2Fe/2Cu (línea llena: Fe, línea punteada: Cu) y (c) bicapa libre de Fe. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

Finalmente hemos estudiado la superred 3Fe/3Cu permitiendo al sistema ordenarse antiferromagnéticamente entre planos. También estudiamos la tricapa libre de Fe FCC en las mismas condiciones para comparar con la superred. Para simplificar los cálculos en el caso de la tricapa, como en el trabajo antes citado, en lugar de considerar la corrección de Madelung desplazamos las energías de sitio de los orbitales s' superficiales que dan cuenta del "spill-over" y de los átomos de Fe superficiales en una cantidad igual a la diferencia de los niveles de Fermi entre el Fe FCC puro y la bicapa libre.

En la tabla XI se presentan los resultados obtenidos para $J=J_0$ para las superredes 2Fe/2Cu y 3Fe/3Cu y se comparan con los obtenidos para la bicapa y la tricapa libres para el mismo valor de J . El valor que toma el momento magnético en los átomos de Fe de las interfaces confirma cuantitativamente la similitud con los films libres, es decir, el efecto de baja dimensionalidad que inferimos antes analizando las densidades de estados paramagnéticas. Se ve que el efecto del Cu es reducir apenas el valor del momento magnético en los átomos de Fe con respecto al valor que tendrían en films libres con la misma estructura. Otros autores han observado este efecto en cálculos de pocas capas de Fe depositadas sobre Cu(001) y en sandwiches con Cu(001) (Fu, 1987; Fernando, 1988).

Aun cuando los momentos magnéticos son muy similares en las superredes y en los films, las diferencias de energía entre las soluciones magnéticas y la paramagnética son menores en las superredes lo que evidencia que en las superredes J_0 está más próximo a J_E que en los films.

Para las superredes 3Fe/3Cu existen tres soluciones (para, ferro y ferrimagnética), la solución ferromagnética da una magnetización promedio por átomo de Fe ($2.58\mu_B$) bastante mayor que la observada experimentalmente. La solución antiferromagnética da una magnetización promedio de $1.24\mu_B$ comparable con los $0.88\mu_B$ que Cheng *et al.* (1993) extrapolan a $T=0$ de medidas magnéticas en una superred 3Fe/9Cu (figura 13). Para efectuar esta comparación verificamos previamente que el número de capas de Cu no juega un rol importante en estas superredes realizando cálculos en las superredes 2Fe/2Cu, 2Fe/4Cu y 2Fe/6Cu.

Hemos recalculado esta superred para un valor menor de $J=1\text{eV}$ que, si bien da un valor un poco menor que el experimental para el momento magnético del Fe BCC puro, hemos visto que da una descripción global muy coherente con el Fe BCC y se aproxima más a otras estimaciones de J efectuadas en la literatura. En este caso encontramos que no hay solución ferromagnética pero que la solución antiferromagnética persiste y el valor del momento magnético promedio es $0.66\mu_B$, también comparable con la experiencia.

En cuanto a las transferencias de carga, se observa un "spill-over" de 0.4 e en las superficies libres de los films. En las superredes los orbitales sp del Cu reciben una carga menor de alrededor de 0.1 e de las capas de Fe de la interfaz y hay oscilaciones dentro de las capas de Fe. Estas oscilaciones son consecuencia del término de Madelung y están sobreestimadas en este

Sistema	Fase	E_T	i	$\Delta\eta_i$	$\Delta\eta_{id}$	m	\bar{m}_{Fe}
2Fe (libre)	Para	0	s'	0.41			
	Ferro	-0.27	Fe	-0.41	-0.15		
			s'	0.42		-0.04	
			Fe	-0.42	-0.12	2.88	2.84
2Fe/2Cu	Para	0	Cu	0.08	-0.05		
	Ferro	-0.05	Fe	-0.08	0.00		
			Cu	0.10	-0.03	0.00	
			Fe	-0.10	-0.01	2.59	2.59
3Fe (libre)	Para	0	s'	0.41			
	Ferro	-0.20	Fe_s	-0.40	-0.11		
			Fe_{s-1}	-0.03	-0.01		
			s'	0.41		-0.03	
	Ferri	-0.32	Fe_s	-0.44	-0.15	2.93	2.75
			Fe_{s-1}	0.06	0.07	2.44	
			s'	0.43		-0.04	
Fe_s			-0.42	-0.14	2.64	1.09	
3Fe/3Cu	Para	0	Cu_l	0.07	-0.04		
	Ferro	-0.07	Fe_l	-0.13	-0.03		
			Fe_{l-1}	0.11	0.08		
			Cu_l	0.14	-0.01	0.00	
	Ferri	-0.10	Fe_l	-0.35	-0.20	2.83	2.58
			Fe_{l-1}	0.41	0.31	2.09	
			Cu_l	0.15	-0.01	0.01	
Fe_l			-0.31	-0.18	2.56	1.24	
			Fe_{l-1}	0.33	0.24	-1.39	

Tabla XI Transferencias de carga, magnetizaciones (μ_B) y energías totales por átomo de Fe (eV) de las superredes 2Fe/2Cu y 3Fe/3Cu y de los films libres 2Fe y 3Fe para $J=J_0=1.16eV$. E_T está referida a la fase paramagnética. $\Delta\eta_i$ es la diferencia de ocupación electrónica por capa respecto al material puro en la fase paramagnética y $\Delta\eta_{id}$ la correspondiente diferencia para los orbitales d. s e l denotan las capas superficial e interfacial respectivamente.

caso particular por haber utilizado la simplificación $U_{MAD} = (U_{dd}^{Fe} + U_{dd}^{Cu})/2$ * . Puede verse que si se consideran dos términos de Madelung las oscilaciones en la carga son menores pero no se altera el valor de la magnetización promedio por átomo de Fe. En el caso de los films no se observan las oscilaciones de carga ya que se utilizó una manera alternativa de cálculo que no contiene el término de Madelung.

Concluimos que las superredes Fe/Cu permiten la observación de magnetismo de baja dimensionalidad en el Fe FCC debido a la interacción pequeña entre el Fe y el Cu. Las soluciones magnéticas aparecen para un rango razonable de valores de J pero la diferencia de energías entre los diferentes estados magnéticos es muy pequeña. Se entiende, por lo tanto, que pequeñas variaciones en las condiciones experimentales como la temperatura puedan cambiar el estado magnético.

* Al tomar el mismo U_{MAD} para calcular la contribución de Madelung en los sitios de Fe y Cu ocurre que al calcular la energía de sitio en un átomo de Fe (siendo que $U_{MAD} > U_{dd}^{Fe}$) estamos sobreestimando la interacción electrostática con los vecinos (proporcional a U_{MAD}) respecto a la repulsión en el sitio (U_{dd}^{Fe}) y es "como si" la interacción coulombiana tuviera un decaimiento más lento. Entonces se produce un efecto similar al que vimos en el capítulo II con $\tau=2$. Esto puede evitarse tomando un U_{MAD} para cada material como se explicó en el capítulo I. Lo hemos probado para el caso particular de una superred 5Fe/2Cu y se obtiene una fluctuación mucho menor en la carga. La magnetización varía levemente (siguiendo en parte la oscilación en la carga aunque más amortiguada) pero la magnetización promedio por átomo de Fe da idéntica independientemente de que valores de U_{MAD} se tomen.

3 DISCUSION SOBRE LOS EFECTOS DE LA BAJA DIMENSIONALIDAD EN SUPERREDES

En esta sección resumimos algunos aspectos relacionados con la dimensionalidad de los sistemas estudiados. En particular nos interesa observar en qué casos las superredes se comportan como sistemas de baja dimensión y si existe una relación directa entre la dimensionalidad y las propiedades magnéticas. Respecto al último punto mencionado, la idea intuitiva es que una disminución en la coordinación está asociada a un aumento del momento magnético debido al angostamiento de la banda d . Si bien esto es en general cierto, no se cumple en algunos casos. Por ejemplo, mientras la monocapa libre de Ni en la dirección (001) tiene un momento magnético de $0.75\mu_B$, mayor que el Ni puro, en la dirección (111) el momento magnético de la monocapa es de $0.39\mu_B$, $0.2\mu_B$ menos que en el Ni puro. Las bicapas libres de Ni presentan momentos magnéticos de $0.67\mu_B$ y $0.70\mu_B$ en las direcciones (111) y (001) respectivamente, apenas mayores que el Ni puro. En el Fe en cambio, como vimos en la sección anterior, la baja dimensionalidad está asociada con un claro aumento del momento magnético. Para realizar una comparación más estrecha entre el Ni y el Fe, en la figura 20 graficamos $N_{Ni}(E)$ para las fases paramagnéticas del Ni puro, de la superred $2Ni/2Cu(111)$ y de la bicapa libre de Ni análogamente a $N_{Fe}(E)$ en la figura 19. En la tabla XII damos el momento magnético por átomo de Fe o Ni para los mismos sistemas en la fase ferromagnética. Se ve que las densidades de estados de los materiales puros (a) y de las bicapas libres (c) de ambos materiales son muy semejantes. La diferencia esencial está en la posición del nivel de Fermi. En el Fe, E_F cae en un valle de la densidad de estados del material puro y en un pico de la bicapa originado por la presencia de estados superficiales. En el Ni no hay diferencias importantes entre $N(E_F)$ en el material puro y la bicapa. Esto puede observarse cuantitativamente comparando los valores del momento magnético en los materiales puros y las bicapas libres (tabla XII).

X	(a)	(b)	(c)
Fe(FCC)	0	2.59	2.88
Ni	0.6	0.34	0.67

Tabla XII Momento magnético por átomo de Fe o Ni (X) en (a) material puro, (b) superred $2X/2Cu(111)$ y (c) bicapa libre de X (111), para J igual al J_0 correspondiente.

En cuanto al comportamiento de las superredes como sistemas de baja dimensión, comparando los casos (b) y (c) de las figuras 19 y 20 se ve que la semejanza de la densidad de estados del Fe en la superred $2Fe/2Cu$ con la bicapa se halla más diluida en el caso del Ni en que la proximidad con la banda d del Cu es mayor y hay por lo tanto más hibridización. Sin embargo presentan varias características similares, por ejemplo, las $N(E)$ de ambas superredes tienen el pico

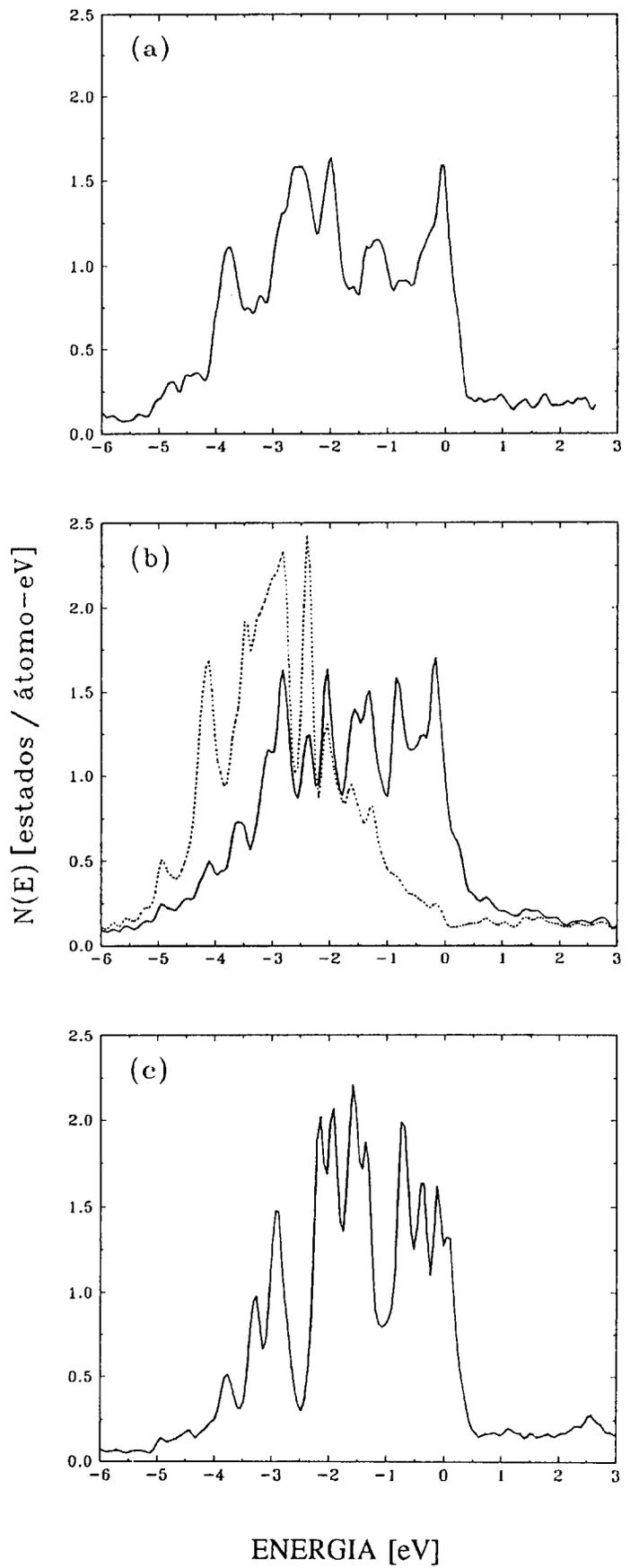


Figura 20

Densidades de estados por spin de la fase paramagnética de (a) Ni puro, (b) superred 2Ni/2Cu (línea llena: Ni, línea punteada: Cu) y (c) bicapa libre de Ni. Las energías están referidas al nivel de Fermi.

debido a los estados superficiales de la bicapa que da origen a la aparición del magnetismo en el Fe y presentan el efecto de la hibridización con la banda sp del Cu en el borde de la banda d que da origen a la disminución del magnetismo en el Ni. Es el llenado diferente de la banda d en el Fe y el Ni lo que determina que el efecto más importante en la superred 2Fe/2Cu sea la aparición de los estados superficiales y en la 2Ni/2Cu la hibridización con la banda sp del Cu.

Por lo tanto concluimos que el Fe en la superred 2Fe/2Cu se comporta claramente como Fe en baja dimensión y que es precisamente esta característica lo que da lugar al momento magnético elevado que observamos. El Ni en las superredes con Cu presenta algunos rasgos de baja dimensionalidad pero el efecto importante es la hibridización con la banda sp del Cu que determina la disminución del momento magnético llegando a anularse en el caso de las superredes 1Ni/1Cu.

Otra situación en la que las superredes presentan características de sistemas de baja dimensionalidad aparece cuando existe acoplamiento antiferromagnético entre planos. Para ver ésto en la figura 21 graficamos las densidades de estados por espín del Fe en la capa interior de una superred 3Fe/3Cu para las soluciones con acoplamiento ferromagnético (c) y antiferromagnético (d) entre planos y las comparamos con las densidades de estados ferromagnéticas del Fe FCC puro (a) y de una monocapa libre de Fe en la dirección (111) (b). Se ve que la densidad de estados de la capa interior de Fe en la solución ferro (c) es muy semejante a la del Fe FCC puro. En el caso de la solución antiferro, en cambio, la banda desocupada (+) presenta algunos rasgos de la monocapa libre de Fe (-). Si bien en (d) la hibridización sp ensancha bastante la banda, en $N^{(+)}(E)$ están presentes los picos próximos a -2eV , 0 y 1eV característicos de la densidad de estados $N^{(-)}(E)$ de la monocapa libre (b). En la tabla XIII se dan las energías de sitio, ϵ_{id+} , correspondientes a la banda $d+$ para cada una de las capas de la superred 3Fe/3Cu. Se ve que en la solución antiferro la banda de la capa central de Fe está separada 2.16eV respecto a las bandas de las capas de Fe de la interfaz. Por esta razón la hibridización entre las bandas d de planos vecinos de Fe es pequeña y la capa central presenta características de la monocapa libre de Fe.

i	Fe _{i}	Fe _{$i-1$}	Cu _{i}	Cu _{$i-1$}
(c)	-2.43	-2.1	-3.08	-2.68
(d)	-2.29	-0.13	-3.03	-2.62

Tabla XIII Energías de sitio de la banda $d(+)$, ϵ_{id+} , para la superred 3Fe/3Cu en la fase ferromagnética (c) y ferrimagnética (d). El subíndice i indica el sitio e l la capa de la interfaz. Las energías están en eV y referidas al nivel de Fermi, que para ambos casos está en -1.47eV .

En este caso la baja dimensionalidad no trae aparejado un aumento del momento magnético pero produce una mayor estabilidad energética de la solución antiferro. En la sección anterior encontramos que la solución antiferro es más estable que la ferro para $J=1.16\text{eV}$ y que la solución ferro desaparece para $J=1\text{eV}$. Otros cálculos teóricos para sandwichs Cu/5Fe/Cu(001) obtienen varios ordenamientos posibles del

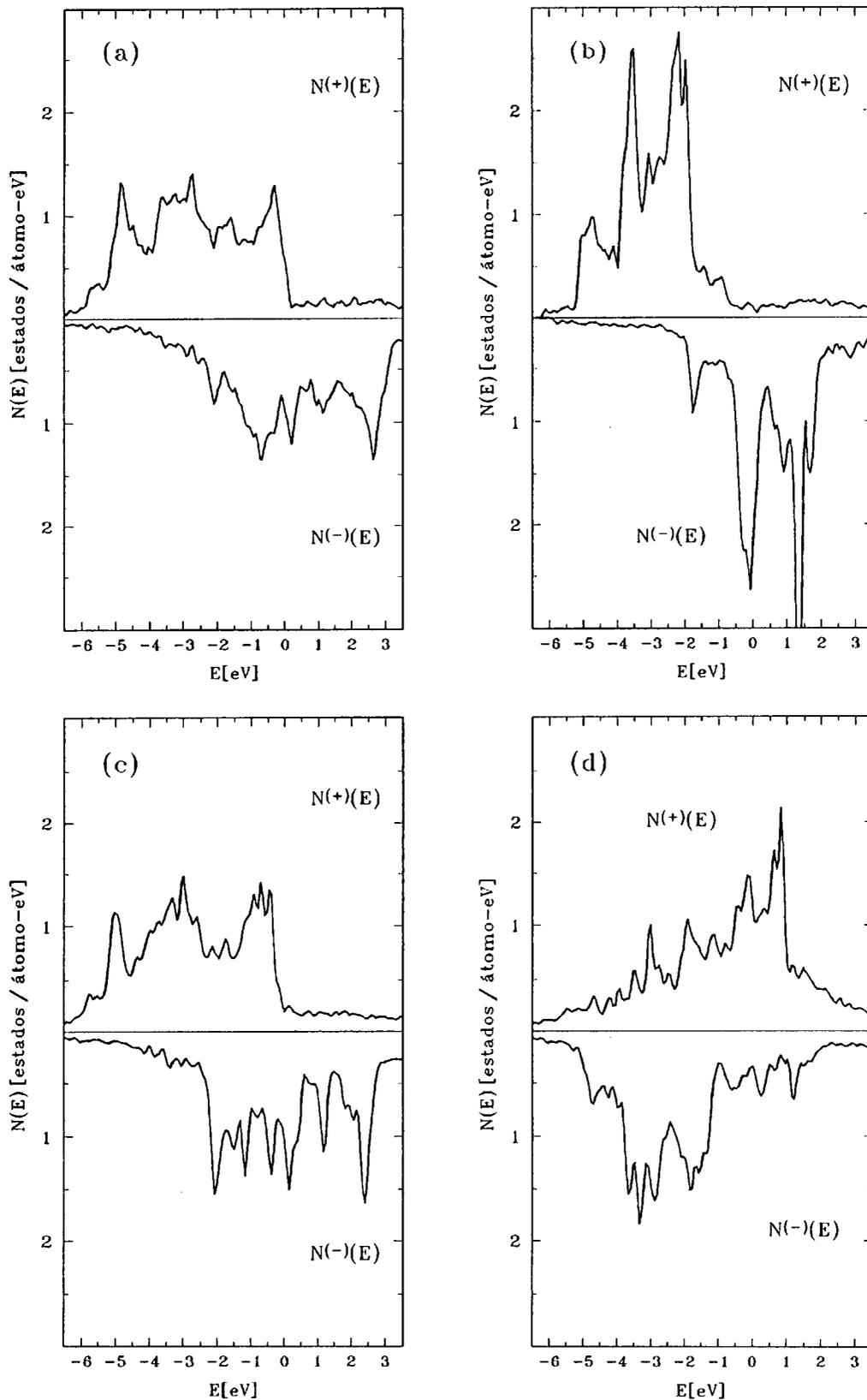


Figura 21 Densidades locales de estados por espín en un sitio de Fe en (a) el Fe FCC puro, (b) una monocapa libre de Fe, (c) y (d) en la capa interior de Fe en una superred 3Fe/3Cu, donde (c) corresponde a la solución con acoplamiento ferromagnético entre planos y (d) antiferromagnético. En todos los casos $J=J_0=1.16$ eV. (a) Corresponde a una solución de energía mayor que la paramagnética.

momento magnético en las capas de Fe siendo los antiferromagnéticos siempre los de menor energía (Fu, 1987). En nuestros cálculos el Fe FCC puro presenta una solución ferromagnética de m elevado con energía mayor que la paramagnética por lo cual los sistemas $n\text{Fe}/n\text{Cu}$ con n creciente tendrán una tendencia a ser inestables dado el parecido de las $N(E)$ de las capas interiores de la solución ferro con la $N(E)$ del Fe FCC puro (que ya observamos para $n=3$). La aparición de las soluciones antiferro podría interpretarse como un mecanismo del sistema para "diferenciarse" del Fe FCC puro 3D a medida que n crece.

CONCLUSIONES

En esta tesis estudiamos algunas propiedades electrónicas de metales de transición a temperatura nula. Desarrollamos un método para calcular transferencias de carga y magnetismo en superredes metálicas utilizando un hamiltoniano de enlaces fuertes parametrizado a los materiales puros. Hemos ido implementando este método en un programa de cálculo con miras a realizar una sistemática para superredes formadas por dos o más metales de transición en distintas direcciones de crecimiento epitaxial. Por el momento hemos aplicado el modelo al estudio de dos sistemas, las superredes de Ni/Cu y Fe/Cu, hemos chequeado las aproximaciones realizadas, explorado sus posibilidades y comparado los resultados obtenidos con los experimentos.

Encontramos que este método de cálculo nos permite observar los efectos de dimensionalidad e hibridización y pesar su importancia relativa. Por ejemplo, en el caso de las superredes Ni/Cu concluimos que es la hibridización con la banda sp del Cu lo que determina la disminución del momento magnético por átomo de Ni mientras que en las superredes Fe/Cu es la baja dimensionalidad del Fe en la superred lo que determina la existencia de soluciones con $m \neq 0$.

La incorporación del término de Madelung que estudiamos en el capítulo II nos ha permitido tratar las transferencias de carga sin introducir nuevos parámetros ni complicar la resolución del problema. Observamos que las transferencias de carga son en general pequeñas y que no gravitan demasiado en las propiedades magnéticas.

La descripción del magnetismo itinerante en las superredes considerando una separación diferente entre las bandas $d+$ y $d-$ para cada capa pero gobernadas por un único parámetro J que depende sólo del material presenta varias ventajas. Una es la relación que guarda este esquema con el modelo de Stoner para el caso de una sola banda, que permite realizar algunas interpretaciones a partir de la densidad de estados paramagnética. Otra es que dentro de este mismo esquema obtenemos soluciones con acoplamiento antiferromagnético entre planos que serían imposibles de obtener con el modelo de Stoner. Finalmente, los estudios sistemáticos en función del parámetro J aportan información de interés para evaluar cuán lejos de una transición de fase se encuentra un sistema y permiten estimar cualitativamente en qué sentido se modificarían las propiedades magnéticas con cambios de volumen.

De nuestros cálculos concluimos que la consideración de la banda sp y su hibridización con la banda d es fundamental para describir las propiedades electrónicas y magnéticas de estos

sistemas. En primer lugar la banda itinerante sp es necesaria para dar cuenta del llenado de la banda d . En los modelos simplificados del capítulo II la ocupación electrónica de la banda d entraba en los cálculos como un parámetro y eso no es bueno cuando los resultados dependen críticamente de la posición del nivel de Fermi como en las superredes Ni/Cu. En segundo lugar en el caso de las superredes con Cu, en que E_F cae en la banda sp , cuando no se la considera se exageran las transferencias de carga. La hibridización $sp-d$ es importante para mejorar la descripción de la estructura de bandas, por ejemplo modifica sensiblemente el valor de la densidad local de estados del Ni en E_F en la superred Ni/Cu.

En cuanto a los sistemas estudiados, encontramos que las superredes $n\text{Ni}/n\text{Cu}$ presentan orden ferromagnético para $n \geq 2$ y que la magnetización promedio por átomo de Ni es menor en las superredes que en el sólido y los films de Ni puro. Las superredes $1\text{Ni}/1\text{Cu}(111)$ y (001) no son ferromagnéticas en nuestros cálculos. En el caso $1\text{Ni}/1\text{Cu}(001)$ existen muchos estados electrónicos ocupados para energías apenas menores que E_F por lo cual en alguna situación en que la ocupación de la banda d del Ni fuera algo menor podría aparecer una solución con momento magnético no nulo. La variación de las propiedades magnéticas con pequeños cambios de volumen que otros cálculos predicen para el Fe FCC se pone de manifiesto en los nuestros por la sensibilidad de los resultados frente a pequeñas variaciones del parámetro J . Estudiamos la magnetización en la superred $2\text{Fe}/2\text{Cu}$ en función de J y mostramos que la baja dimensionalidad del Fe en esta superred favorece la aparición de magnetismo para valores de J en que el sólido puro de Fe FCC no es ferromagnético. Sin embargo el valor del momento magnético es difícil de establecer con precisión. Finalmente estudiamos la superred $3\text{Fe}/3\text{Cu}$ permitiendo que los planos se acoplen antiferromagnéticamente y obtenemos soluciones para, ferro y ferrimagnéticas. La magnetización promedio por átomo de Fe de la solución ferrimagnética está de acuerdo con los resultados experimentales de Cheng *et al.* (1993). A partir del análisis efectuado en la última sección del capítulo III puede inferirse que las superredes de Fe con otros materiales FCC también favorecerán el magnetismo en el Fe ya que el pico en la densidad local de estados paramagnética del Fe (característico de la bicapa libre de Fe) que favorece la aparición del magnetismo en las superredes $2\text{Fe}/2\text{Cu}$ está presente aun en la densidad local de estados del Ni en las superredes $2\text{Ni}/2\text{Cu}$ pese a que el Ni y el Cu son elementos vecinos en la tabla periódica y se hibridizan bastante.

Nuestros resultados concuerdan en líneas generales con las evidencias experimentales y con los resultados disponibles de cálculos *ab-initio*. El acuerdo es bueno incluso para los signos de las diferencias de energía y para las magnitudes de las mismas en el caso de los materiales puros.

El desarrollo de esta tesis dio origen a los trabajos que se detallan a continuación.

"Calculation of electronic and magnetic properties of metallic superlattices"

G. Fabricius, A.M. Llois and M. Weissmann

Phys. Rev. B **44**, 6870 (1991)

"Transition metal monolayer or bilayer: ferromagnetism versus lattice parameter"

D. Stoeffler, G. Fabricius, A.M. Llois and H. Dreysse.

Surf. Science **269/270**, 632 (1992)

"Magnetism of very thin Co films on W"

G. Fabricius and H. Dreysse.

J. Phys.: Condens. Matter **5**, A197 (1993)

"Ferromagnetic stability and density of states"

G. Fabricius, A.M. Llois and H. Dreysse.

Phys. Rev. B **48**, 6665 (1993)

"Calculation of electronic and magnetic properties of transition metal surfaces: Comparison of LMTO and tight-binding methods"

G. Fabricius, A.M. Llois, M. Weissmann and M.A. Khan.

Phys. Rev. B **49**, 2121 (1994)

"Electric field gradient in binary oxides at the ^{111}Cd impurity site"

R. Weht, G. Fabricius, M. Weissmann, M. Rentería, C.P. Massolo and A.G. Bibiloni.

Phys. Rev. B **49**, 14939 (1994)

"Electronic and magnetic properties of Fe-Cu superlattices"

G. Fabricius, A.M. Llois and M. Weissmann.

J. Phys.: Condens. Matter **6**, 5017 (1994)

REFERENCIAS

- Andersen, O.K., Madsen, J., Poulsen, U.K., Jepsen, O. y Kollár, J. *Physica* **86-88B**, 249 (1977)
- Andersen, O. y Jepsen, O. *Phys.Rev.Lett.* **53**, 2571 (1984)
- Andersen, O.K., Jepsen, O. y Goetzel, D. "Highlights of Condensed Matter Theory" North Holland, Amsterdam (1985)
- Anderson, P.W. *Phys.Rev.* **124**, 41 (1961)
- Anisimov, V.I., Zaanen, J. y Andersen, O.K. *Phys.Rev.B* **44**, 943 (1991)
- Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A. y Chazelas, J. *Phys.Rev.Lett.* **61**, 2472 (1988)
- Bandyopadhyay, T. y Sarma, D.D. *Phys.Rev.B* **39**, 3517 (1989)
- Bennett, W.R., Schwarzacher, W. y Egelhoff, W.F.(Jr) *Phys.Rev.Lett.* **65**, 3169 (1990)
- Bergter, E., Gradmann, U. y Bergholz, R. *Solid State Commun.* **53**, 565 (1985)
- Bieber, A., Gautier, F., Treglia, G. y Ducastelle, F. *Solid State Commun.* **39**, 149 (1981)
- Brouers, F., Gautier, F. y van der Rest, J. *J.Phys.F: Metal. Phys.* **5**, 975 (1975)
- Cox, B.N., Coulthard, M.A. y Lloyd, P. *J.Phys.F* **4**, 807 (1974)
- Chadi, D.J. y Cohen, M.L. *Phys.Rev.B* **8**, 5747 (1973)
- Cheng, S.F., Mansour, A.N., Teter, J.P., Hathaway, K.B. y Kabacoff, L.T. *Phys.Rev.B* **47**, 206 (1993)
- Christensen, N.E., Gunnarsson, O., Jepsen, O. y Andersen, O.K. *Journal de Physique* **49**, C8-17 (1988)

- Evarestov,R.A. y Smirnov,V.P. Phys.Stat.Sol.(b) **119**, 9 (1983)
- Evjen,H.M. Phys.Rev. **39**, 675 (1932)
- Ewald,P. Ann.Phys.(Leipzig) **64**, 253 (1921)
- Fabricius,G., Llois,A.M. y Weissmann,M. Phys.Rev.B **44**, 6870 (1991)
- Fabricius,G. y Dreyssé,H. Jour. Phys.: Condens. Matter **5**, A197 (1993a)
- Fabricius,G., Llois,A.M. y Dreyssé,H. Phys.Rev.B **48**, 6665 (1993b)
- Fabricius,G., Llois,A.M., Weissmann,M. y Khan,M.A. Phys.Rev.B **49**, 2121 (1994a)
- Fabricius,G., Llois,A.M. y Weissmann,M. J. Phys.: Condens. Matter **6**, 5017 (1994b)
- Falicov,L.M., Pierce,D.T., Bader,S.D., Gronsby,R., Hathaway,K.B., Hopster,H.J., Lambeth,D.N., Parkin,S.S.P., Prinz, G., Salamon,M., Schuller,I.K. y Victora,R.H. Jour. Mater. Res. **5**, 1299 (1990)
- Fernando,G.W. y Cooper,B.R. Phys.Rev.B **38**, 3016 (1988)
- Flevaris,N.K., Ketterson,J.B. y Hilliard,J.E. J.Appl.Phys. **53**, 8046 (1982)
- Freeman,A.J., Xu,Jian-hua y Jarlborg,T. J. of Magn. and Magn. Matt. **31-34**, 909 (1983)
- Fu,C.L. y Ho,K.M. Phys.Rev.B **28**, 5480 (1983)
- Fu,C.L. y Freeman,A.J. Phys.Rev.B **35**, 925 (1987)
- Giner,J., Brouers,F., Gautier,F. y van der Rest,J. J.Phys.F **6**, 1281 (1976)
- Gunnarsson,O. J.Phys.F **6**, 587 (1976)
- Gyorgy,E.M., Dillon,J.F.,Jr., McWhan,D.B., Rupp,L.W.,Jr., Testardi,L.R. y Flanders,P.J. Phys.Rev.Lett. **45**, 57 (1980)

- Häglund, J. Phys.Rev.B **47**, 566 (1993)
- Hasegawa, H. y Kanamori, J. J.Phys.Soc. of Japan **31**, 382 (1971)
- Herring, C. "Magnetism" editado por G.T.Rado y H.Suhl. Academic, Nueva York (1966) Vol.IV
- Hoffmann, R. J.Chem.Phys. **39**, 1397 (1963)
- Hohenberg, P. y Kohn, W. Phys.Rev. **136**, B864 (1964)
- Hubbard, J. Proc.Roy.Soc. A **276**, 238 (1963)
- Hubbard, J. Proc.Roy.Soc. A **277**, 237 (1963)
- Huberman, M.L. y Grimsditch, M. Phys.Rev.Lett. **62**, 1403 (1989)
- Hüfner, S. y Wertheim, G.K. Phys.Rev.B **7**, 5086 (1973)
- Jarlborg, T. y Freeman, A.J. J.Appl.Phys. **53**, 8041 (1982)
- Kohn, W. y Sham, L.J. Phys.Rev. **140**, A1133 (1965)
- Krasko, G.L. Phys.Rev.B **36**, 8565 (1987)
- Leuken, H.v., Lodder, A., Czyżyk, M.T., Springelkamp, F. y de Groot, R.A. Phys.Rev.B **41**, 5613 (1990)
- Liu, F., Press, M.R., Khanna, S.N. y Jena, P. Phys.Rev.B **39**, 6914 (1989)
- Löwdin, P.-O. Phys.Rev. **139**, A357 (1965)
- Löwdin, P.-O. J.Chem.Phys. **18**, 365 (1950)
- Macedo, W.A.A. y Keune, W. Phys.Rev.Lett. **61**, 475 (1988)
- Magnan, H., Chandesaris, D., Villette, B., Heckmann, O. y Lecante, J. Phys.Rev.Lett. **67**, 859 (1991)

- Massidda, V. *Physica* **95B**, 317 (1978)
- Massidda, V. *Physica* **132B**, 191 (1985)
- Moruzzi, V.L., Janak, J.F. y Williams, A.R. "Calculated Electronic Properties of Metals" Pergamon, New York (1978)
- Moruzzi, V.L., Marcus, P.M., Schwarz, K. y Mohn, P. *Phys.Rev.B* **34**, 1784 (1986)
- Moruzzi, V.L., Marcus, P.M. y Kübler, J. *Phys.Rev.B* **39**, 6957 (1989)
- Papaconstantopoulos, D.A. "Handbook of the band structure of elemental solids" Plenum Press, New York (1986)
- Pastor, G.M., Dorantes-Dávila, J., y Bennemann, K.H. *Phys.Rev.B* **40**, 7642 (1989)
- Rau, C., Schneider, C., Xing, G., y Jamison, K. *Phys.Rev.Lett.* **57**, 3221 (1986)
- Reddy, B.V., Khanna, S.N. y Dunlap, B.I. *Phys.Rev.Lett.* **70**, 3323 (1993)
- Ren, S.Y. y Dow, J.D. *Phys.Rev.B* **38**, 1999 (1988)
- Robbins, M.O. y Falicov, L.M. *Phys.Rev.B* **29**, 1333 (1984)
- Roothaan, C.C.J. *Rev. of Modern Phys.* **23**, 69 (1951)
- Roothaan, C.C.J. *Rev. of Modern Phys.* **32**, 179 (1960)
- Shiba, H. *Prog.Theor.Phys.* **46**, 77 (1971)
- Sholl, C.A. *Proc.Phys.Soc.* **92**, 434 (1967)
- Schuller, I.K., Fartash, A. y Grimsditch, M. *MRS Bulletin* October, p.33 (1990)
- Sill, L.R., Brodsky, M.B., Bowen, S. y Hamaker, H.C. *J.Appl.Phys.* **57**, 3663 (1985)

- Skriver,H.L. y Rosengaard,N.M. Phys.Rev.B **45**, 9410 (1992)
- Slater,J.C. Phys.Rev. **82**, 538 (1951)
- Slater,J.C. y Koster,G.F. Phys.Rev. **91**, 1498 (1954)
- Slater,J.C. "Quantum Theory of Molecules and Solids" Vol.4 New York, Mc Graw-Hill (1974)
- Stoeffler,D. y Dreysse,H. Solid State Commun. **79**, 645 (1991)
- Stoeffler,D., Fabricius,G., Llois,A.M. y Dreysse,H. Surf.Science **269/270**, 632 (1992)
- Stoner,E.C. Proc.Roy.Soc.A **169**, 339 (1939)
- Thaler,B.J., Ketterson,J.B. y Hilliard,J.E. Phys.Rev.Lett. **41**, 336 (1978)
- Tersoff,J.D. Ph.D. Thesis. Universidad de California, Berkeley (1982)
- Tersoff,J. y Falicov,L.M. Phys.Rev.B **26**, 6186 (1982)
- Tian,D., Jona,F. y Marcus,P.M. Phys.Rev.B **45**, 11216 (1992)
- Tsakalakos,T. y Hilliard,J.E. J.Appl.Phys. **54**, 734 (1982)
- Van der Rest,J., Gautier,F. y Brouers,F. J.Phys.F **5**, 995 (1975)
- Vega,A., Rubio,A., Balbas,A.L.C., Dorantes Dávila,J., Demangeat,C., Mokrani,A. y Dreysse,H.
J. of Magn. and Magn. Matt. **104**, 1687 (1992)
- Xiao,G. y Chien,C.L. J.Appl.Phys. **61**, 4061 (1987)
- Zheng,J.Q., Ketterson,J.B., Falco,C.M. y Schuller,I.K. J.Appl.Phys. **53**, 3150 (1982)
- Zhu,M.J., Bylander,D.M. y Kleinman,L. Phys.Rev.B **43**, 4007 (1991)

APENDICE I: TRANSICIONES DE FASE EN EL MODELO DE STONER

En este apéndice discutimos algunos aspectos de las transiciones de fase ferromagnéticas en el marco del modelo de Stoner. Esta discusión es estrictamente válida para el caso de los materiales puros descritos por los modelos de banda s y banda d utilizados en el capítulo II pero también es útil para algunos análisis cualitativos cuando se trabaja con modelos más completos como el utilizado en el cap. III. La sencillez del modelo de Stoner permite obtener relaciones analíticas entre la densidad de estados paramagnética y las distintas magnitudes que caracterizan las transiciones de fase ferromagnéticas. Comenzamos por hacer un resumen de estas relaciones y luego las aplicamos a algunos problemas de interés.

En el modelo de Stoner, la magnetización (en unidades de μ_B) viene dada por:

$$m = \int_{-\infty}^{E_F} [N^+(E) - N^-(E)] dE = \int_{E_F - \frac{\Delta}{2}}^{E_F + \frac{\Delta}{2}} N(E) dE \quad (1)$$

donde el nivel de Fermi, E_F , se obtiene a través de:

$$\int_{-\infty}^{E_F} [N^+(E) + N^-(E)] dE = \eta^0 \quad (2)$$

En estas ecuaciones $N^{\pm}(E) \equiv N(E \mp \Delta/2)$ donde $N(E)$ es la densidad de estados paramagnética por espín. η^0 es la ocupación electrónica y Δ la separación entre las bandas (+) y (-). La energía total del sistema viene dada por:

$$E_T = \int_{-\infty}^{E_F} [N^+(E) + N^-(E)] E dE + \frac{1}{4} \Delta m \quad (3)$$

Para una dada η^0 se puede considerar a Δ como la única variable independiente en las ecuaciones anteriores. Se puede expresar a m , E_F y E_T en función de Δ y con un poco de álgebra se obtiene:

$$\frac{dE_F}{d\Delta} = -\frac{1}{2} \frac{N^+(E_F) - N^-(E_F)}{N^+(E_F) + N^-(E_F)} \quad (4)$$

$$\frac{dm}{d\Delta} = 2 \frac{N^+(E_F) N^-(E_F)}{N^+(E_F) + N^-(E_F)} \quad (5)$$

$$\frac{dE_T}{d\Delta} = -\frac{1}{4} m + \frac{1}{4} \Delta \frac{dm}{d\Delta} \quad (6)$$

Para describir transiciones de fase es conveniente reemplazar a la variable Δ por $J = \Delta/m(\Delta)$. La ecuación de estado del sistema, $m(J)$, está dada entonces por las ecuaciones (1) y (2) con $\Delta = Jm(J)$. $m=0$ siempre es solución, pero para determinados valores de J puede haber soluciones con $m \neq 0$. La dependencia de E_T con J puede obtenerse de la ecuación (6):

$$\frac{dE_T}{dJ} = \frac{dE_T/d\Delta}{dJ/d\Delta} = -\frac{1}{4} m^2 \quad (8)$$

y la energía total puede expresarse:

$$E_T(J) = E_0 - \frac{1}{4} \int_{J_c}^J m^2(J) dJ \quad (9)$$

donde $J_c = 1/N(E_F)$ y $E_0 = E_T(J_c)$ es la energía de la fase paramagnética ($m(J_c) = 0$). Si para un dado J , $d(m^2)/dJ < 0$ entonces $m^2(J)$ es una función multivaluada y se produce una transición de fase de primer orden. En la figura 1 se muestran como ejemplo las curvas $m^2(J)$ y $E_T(J)$ para la $N(E)$

correspondiente a una red FCC en la aproximación de banda d con $dd\sigma:dd\pi:dd\delta$ en la relación -12:6:-1 para una ocupación electrónica $\eta^0=6.6$. Hemos tomado al ancho de la banda d , W , como la unidad de las energías para poner de manifiesto que la forma de estas curvas (así como los valores de m involucrados en la transición) sólo dependen de la forma de $N(E)$. Tomando alguna dependencia de W con el volumen (por ejemplo $W=\text{cte}.r_{\text{ws}}^{-5}$) pueden obtenerse curvas de $m^2(r_{\text{ws}})$ y $E_{\text{T}}(r_{\text{ws}})$ y estudiar las transiciones de fase en función del volumen atómico. En general con un aumento de volumen W disminuye y los valores de J a los cuales aparecen las soluciones ferromagnéticas también. En la figura 2 graficamos $m^2(J)$ para la misma $N(E)$ de la figura 1 pero con $\eta^0=8.6$. De la expresión (9) se deduce que el valor de J a partir del cual existen soluciones ferromagnéticas estables, J_{E} , puede ser igual a J_{c} (fig. 1) o menor que éste (fig. 2), pero no mayor. Por lo tanto la condición $J > J_{\text{c}}$ es una condición suficiente para la existencia de soluciones ferromagnéticas estables en este modelo.

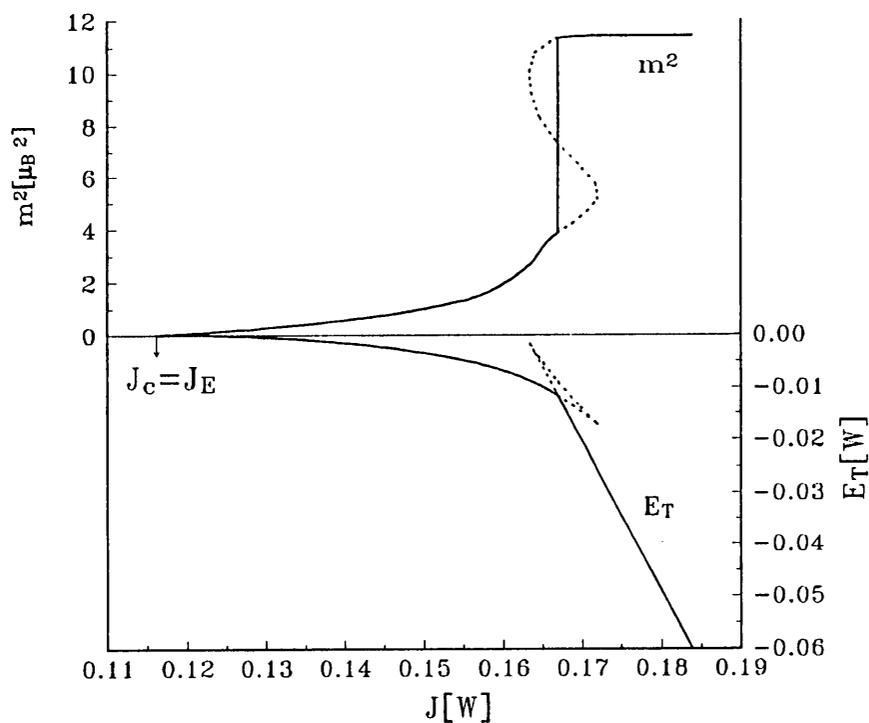


Figura 1 Curvas $m^2(J)$ y $E_T(J)$ para la $N(E)$ correspondiente a una red FCC en la aproximación de banda d con $dd\sigma:dd\pi:ddd$ en la relación $-12:6:-1$ para una ocupación electrónica $\eta^0=6.6$

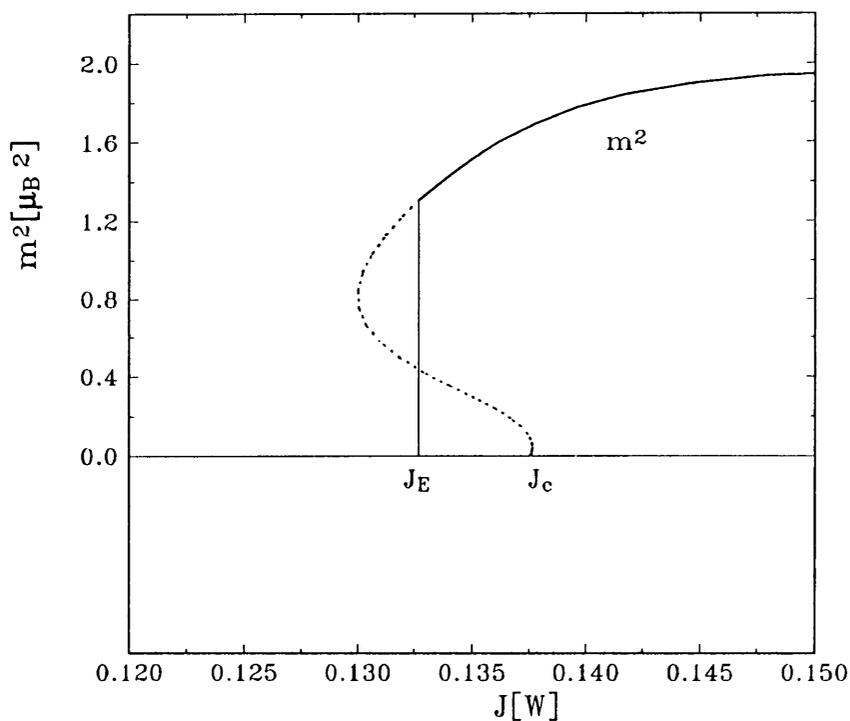


Figura 2 Curva $m^2(J)$ para la misma $N(E)$ de la figura 1 con $\eta^0=8.6$. Tomando $W=4.9\text{eV}$ esta curva se corresponde con las de la figura 11 del cap.II.

Estabilidad ferromagnética y densidad de estados

Cuando se utiliza un hamiltoniano de enlaces fuertes en el que sólo se considera la banda d , como en la sección 3 del cap.II, la ocupación electrónica de la banda d entra en el cálculo como un parámetro. En estos casos resulta útil conocer qué valores de η^0 son compatibles con una dada magnetización. En el cap.II vimos que esa información puede incorporarse en un diagrama (DEFF) graficando las magnetizaciones estables de un sistema en función del llenado η^0 . Estos diagramas dependen solamente de la forma de la $N(E)$. A continuación mostramos cómo es posible en muchas situaciones predecir la forma de los DEFF analizando cualitativamente la $N(E)$ correspondiente.

La condición de estabilidad $d(m^2)/dJ > 0$ implica

$$\frac{dm}{dJ} = \frac{dm/d\Delta}{dJ/d\Delta} > 0 \quad (10)$$

De la ec. (5) se ve que $dm/d\Delta$ es siempre positivo, por lo tanto $dm/dJ > 0$ implica $dJ/d\Delta > 0$, o sea $dm/d\Delta < m/\Delta$. Usando las ecuaciones (1) y (5), esta última desigualdad queda:

$$2 \frac{N^+(E)N^-(E)}{N^+(E)+N^-(E)} < \frac{1}{\Delta} \int_{E_F - \frac{\Delta}{2}}^{E_F + \frac{\Delta}{2}} N(E) dE \quad (11)$$

Para pequeños valores de Δ es posible hacer un desarrollo en serie de Taylor de (11) y la condición de estabilidad $dm/dJ > 0$ se reduce a:

$$\frac{1}{3} N''(E_F)N(E_F) < [N'(E_F)]^2 \quad (12)$$

donde E_F es el nivel de Fermi paramagnético, ya que a primer orden en Δ el nivel de Fermi es constante. Esta condición fue dada anteriormente por Krasko (1987).

Para cualquier valor de Δ , la condición de estabilidad (11) puede expresarse:

$$2 \frac{N^+(E_F)N^-(E_F)}{N^+(E_F)+N^-(E_F)} < \frac{1}{\Delta} \left[\frac{N^+(E_F)+N^-(E_F)}{2} \Delta + \delta \right] \quad (13)$$

donde δ representa el área rayada en los dos ejemplos de la figura 3, es decir, la diferencia entre la magnetización m y el área del trapecio definido por los puntos $N(E_F + \Delta/2)$, $N(E_F - \Delta/2)$, $E_F - \Delta/2$ y $E_F + \Delta/2$ en el gráfico de la densidad de estados en función de la energía.

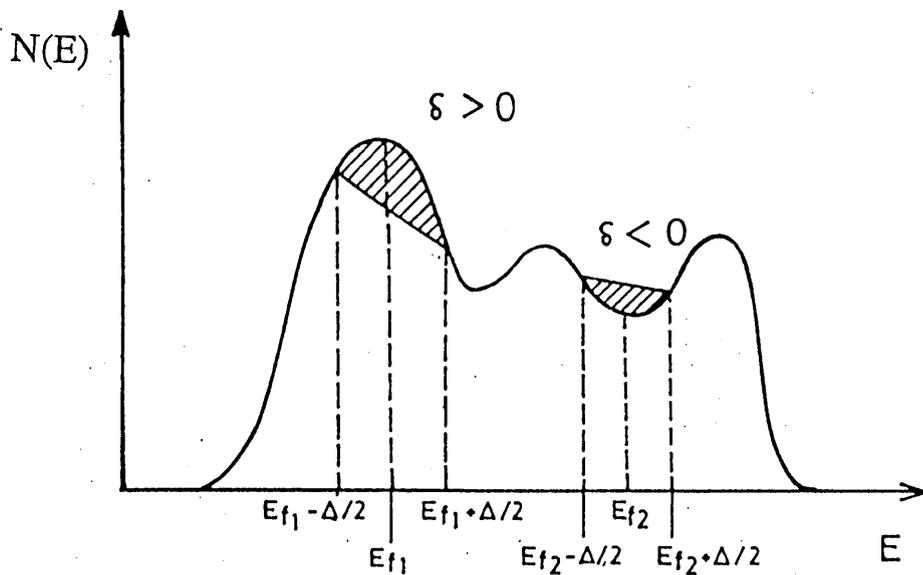


Figura 3 Densidad de estados paramagnética típica. Se muestran dos ejemplos para distintas ocupaciones electrónicas, una correspondiente a un pico de la densidad de estados en el nivel de Fermi E_f y la otra a un valle en E_f .

La ecuación (13) puede escribirse de un modo más transparente:

$$[N^+(E_F) - N^-(E_F)]^2 + 2 \frac{N^+(E_F) + N^-(E_F)}{\Delta} \delta > 0 \quad (14)$$

Con esta expresión es inmediato discutir las distintas situaciones que pueden presentarse para una dada $N(E)$. Supongamos que para un dado llenado, η^0 , la densidad de estados paramagnética es simétrica respecto a la posición del nivel de Fermi dentro de un cierto rango de energías. En este caso $E_F(\Delta)$ no se modifica para valores de Δ dentro de ese rango de energías y se puede establecer un criterio muy simple para la estabilidad de las soluciones ferromagnéticas: si $\delta > 0$ la solución es estable, si $\delta < 0$ es inestable. En la situación más general en que el nivel de Fermi caiga en una región no simétrica de la $N(E)$ hay que considerar el desplazamiento del nivel de Fermi ferromagnético. Todavía se mantiene en este caso que $\delta > 0$ implica estabilidad pero si $\delta < 0$ los dos términos de la expresión (14) compiten y no se puede hacer ninguna afirmación.

Para ilustrar la aplicación de este criterio analizaremos algunos DEFF obtenidos en el marco del modelo de la sección 3 del cap.II (es decir, sólo banda d). Primero consideramos el DEFF de una monocapa BCC o FCC (001) que se muestra en la figura 4. La $N(E)$ corresponde a $dd\sigma:dd\pi:dd\delta$ en la relación -2:1:0 (Stoeffler, 1992). Miremos solamente el caso de $\eta^0=5$. El nivel de Fermi cae en $E=0$ y, siguiendo la expresión (14) y el análisis posterior, el pequeño pico que presenta la $N(E)$ ($\delta > 0$) da origen a un rango de valores permitidos de m a partir de $m=0$ como se ve en el correspondiente DEFF. Para valores crecientes de Δ el gran valle que presenta la $N(E)$ ($\delta < 0$) genera, según (14), un amplio rango de valores prohibidos de la magnetización. Para valores aún más grandes de Δ , el área δ vuelve a ser positiva y otra vez hay valores permitidos para la magnetización. A continuación consideramos la $N(E)$ correspondiente a un sólido de estructura BCC (fig. 5). En este caso la densidad de estados no es simétrica en absoluto, sin embargo el DEFF correspondiente puede ser entendido cualitativamente analizando las regiones "casi" simétricas en torno a los picos y valles. En la figura 5 hemos hecho la correspondencia entre valores permitidos y prohibidos de m con los picos y valles de la $N(E)$ para distintas η^0 . Por ejemplo, la línea "2" en la figura corresponde a un valle cuasisimétrico alrededor de E_F para $\eta^0=6.8$. Este valle da origen a un rango de valores prohibidos para la magnetización. Cuando Δ crece, δ se hace positiva y aparecen valores permitidos de m en el DEFF. Otras regiones del DEFF pueden explicarse de un modo similar.

En cuanto a los valores de J para los cuales ocurren las transiciones de fase, el cálculo estimativo a partir de la densidad de estados paramagnética también es directo. De la ec. (2), $J=\Delta/m$ se puede escribir:

$$J = \left[\frac{1}{\Delta} \int_{E_F - \frac{\Delta}{2}}^{E_F + \frac{\Delta}{2}} N(E) dE \right]^{-1} \quad (15)$$

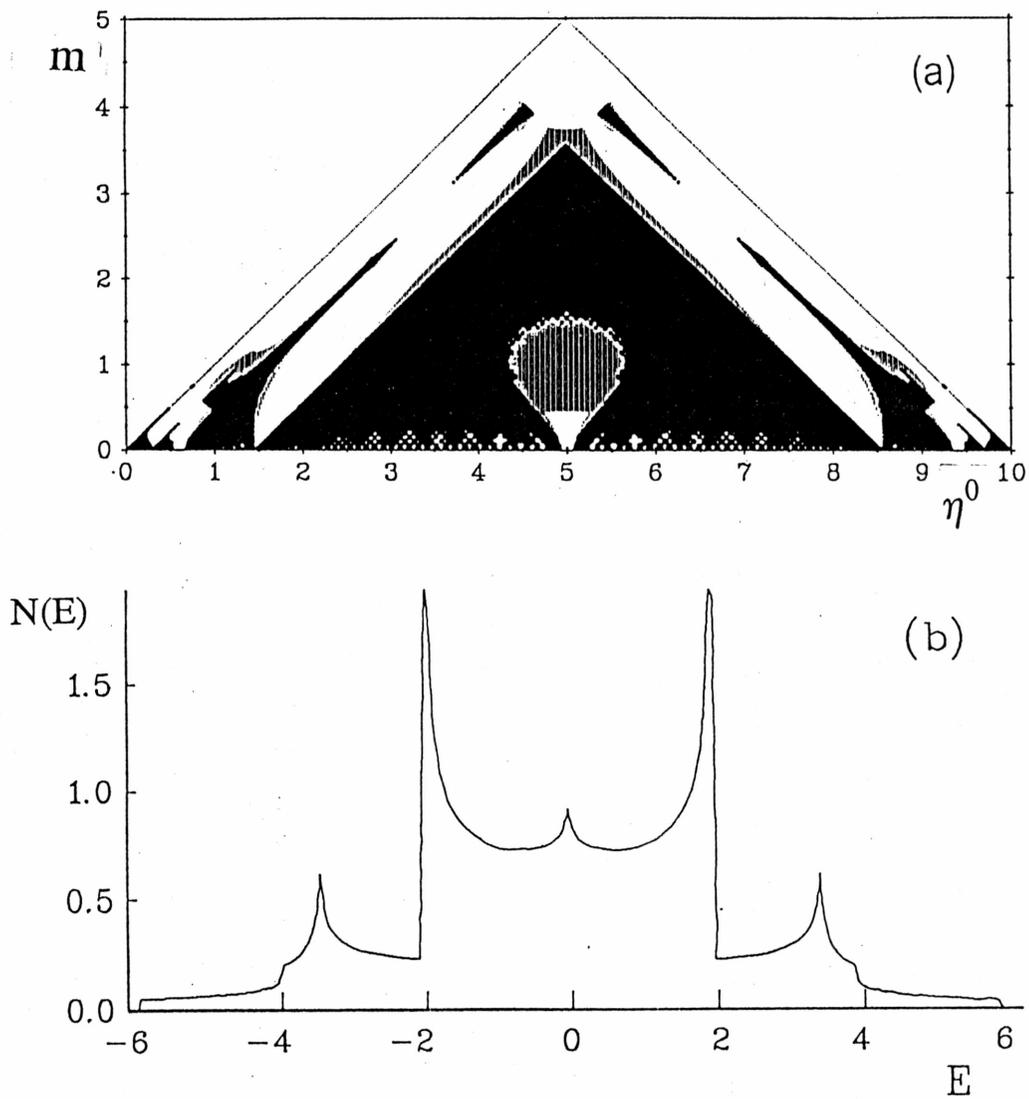


Figura 4 (a) DEFF para una monocapa BCC o FCC (001) en la aproximación de banda d . Las áreas oscuras indican valores prohibidos de la magnetización ($dm/dJ < 0$) y las sombreadas valores inestables de m . Las magnetizaciones están en μ_B . (Tomada de Stoeffler, 1992) (b) Correspondiente densidad de estados paramagnética por espín. Las energías están en unidades de $dd\pi$, $dd\sigma:dd\pi:dd\delta$ en la relación $-2:1:0$.

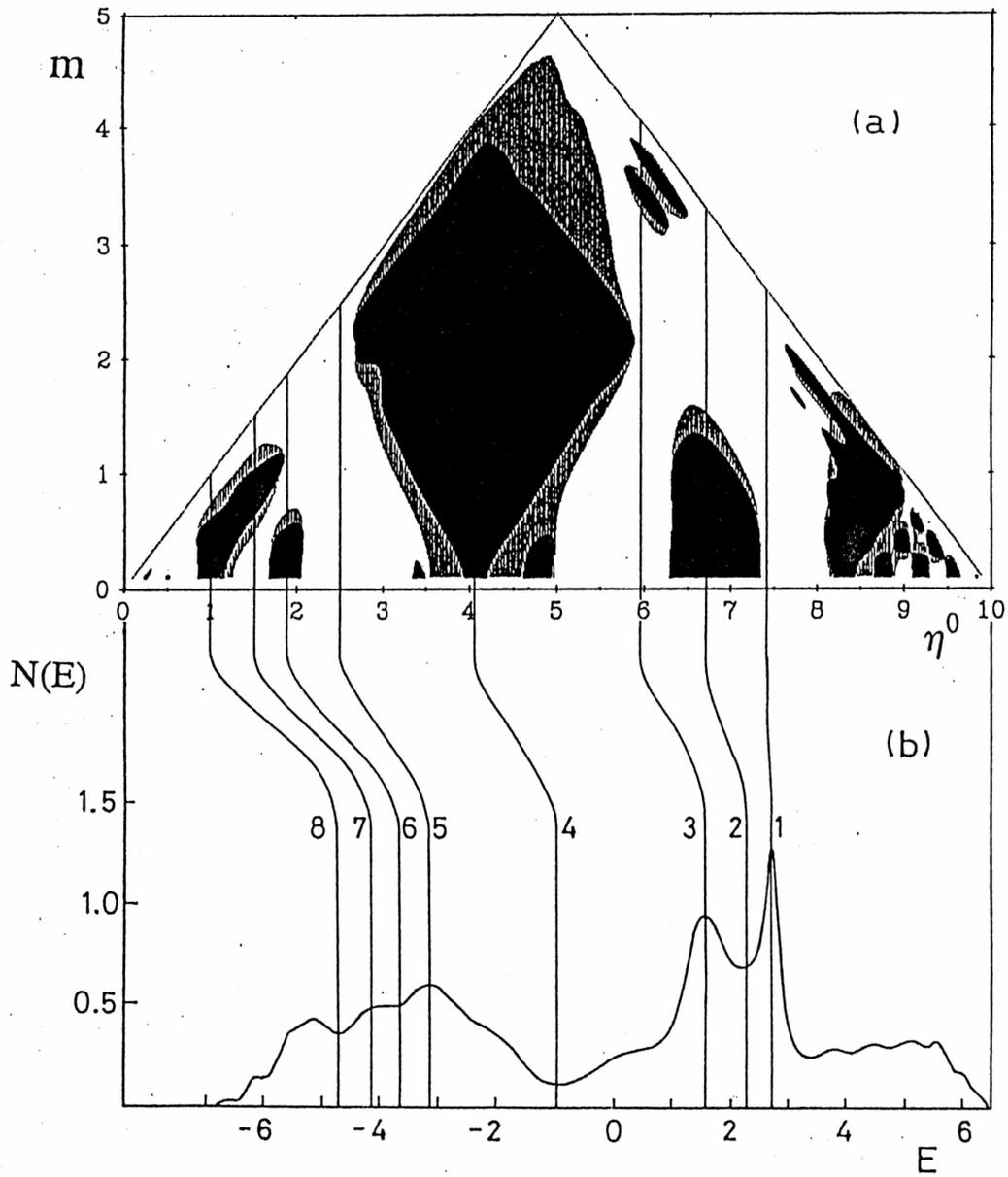


Figura 5 (a) y (b) igual que en la figura 4 pero para un sólido de estructura BCC. Se indica la correspondencia entre algunas posiciones de la densidad de estados y las correspondientes ocupaciones electrónicas en el DEFF para ocho casos. El DEFF fue tomado de (Stoeffler, 1991).

e interpretar como la inversa de la $N(E)$ promedio en una región Δ en torno a E_F . Por lo tanto en los casos en que E_F caiga en un pico o un valle de $N(E)$ las transiciones ocurrirán a valores de J mayores o menores que J_c respectivamente.

Podríamos resumir las situaciones analizadas diciendo que cuando el nivel de Fermi cae en un pico de la densidad de estados paramagnética todos los valores de la magnetización desde cero hasta un valor igual, por lo menos, al área del pico son energéticamente estables y que las transiciones de fase ocurren a valores de $J \geq J_c$. Por otra parte, si el nivel de Fermi cae en un valle de $N(E)$ no habrá valores estables del momento magnético, al menos, hasta un valor igual al área debajo del valle. Esto implica que la aparición del magnetismo en este caso tiene lugar a través de una transición de primer orden para $J < J_c$.

Estabilidad ferromagnética y autoconsistencia

Las curvas de las figuras 1 y 2 han sido construidas, como se explicó en la sección 2 del cap.II., tomando a Δ como variable independiente y determinando $E_F(\Delta)$ de la ec.2 y luego $m(\Delta)$ de la ec.1, $J = \Delta/m$ y E_T de la ec.3. Sin embargo, uno podría estar interesado en hallar m y E_T para un único valor dado de J . En ese caso se puede utilizar el procedimiento iterativo que se discutió en la sección 5 del cap.I. Una iteración implica determinar $\Delta = J \cdot m^{(e)}$, hallar E_F a través de la ec.2 y $m^{(s)}$ usando la ec.1. En la figura 6 se muestra esquemáticamente dicho procedimiento iterativo para dos situaciones diferentes donde en cada iteración la magnetización de salida, $m^{(s)}$, es utilizada como magnetización de entrada, $m^{(e)}$, en la iteración siguiente. Se ve que mientras en el ejemplo (a) el proceso iterativo conduce a la magnetización de equilibrio al cabo de algunas iteraciones, en el ejemplo (b) el sistema se aleja del equilibrio. De estos ejemplos se deduce que una condición necesaria para encontrar la solución autoconsistente con este tipo de procedimiento es :

$$\frac{dm^{(s)}}{dm^{(e)}} < 1 \quad (16)$$

Como $m^{(s)}$ viene dado por la ec.1, $m^{(e)} = \Delta/J$ y J se mantiene fijo, la expresión (16) implica:

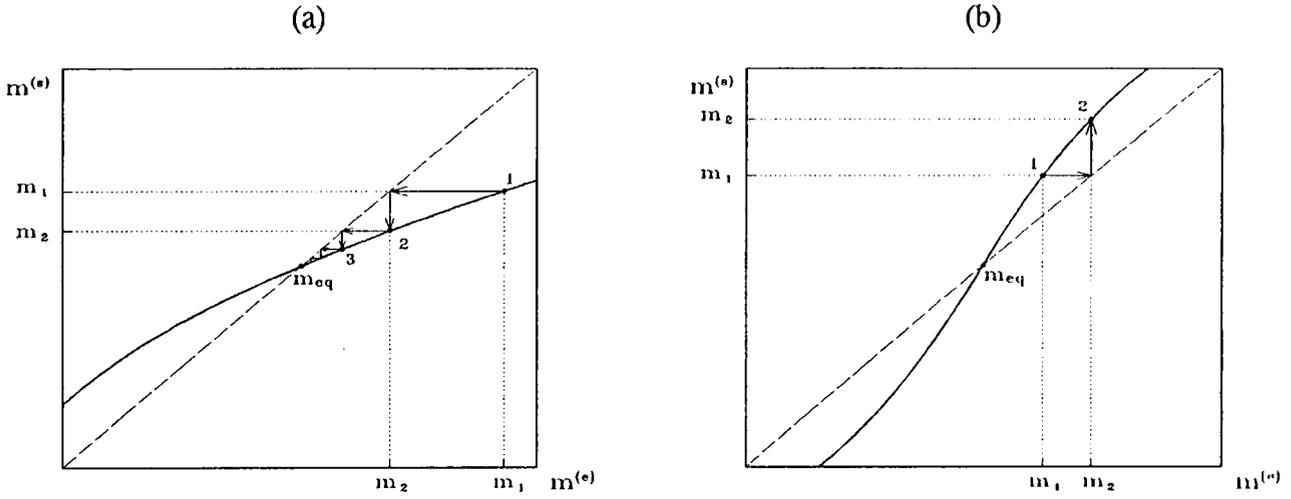


Figura 6 Representación esquemática de un proceso iterativo para hallar la solución autoconsistente. En línea llena: curva $m^{(s)}(m^{(e)})$, en línea a trazos: recta $m^{(s)} = m^{(e)}$. Los números 1, 2, ...n indican iteraciones sucesivas y m_{eq} la magnetización de equilibrio. En el caso (a) la pendiente de la curva para $m = m_{eq}$ es menor que 1, en (b) es mayor que 1. Independientemente de la combinación que se efectúe entre las magnetizaciones de entrada y salida en cada iteración y del valor de $m_1^{(e)}$ en el caso (a) el proceso iterativo nos conduce a la m de equilibrio y el (b) nos aleja de la misma.

$$J \frac{dm}{d\Delta} < 1 \Rightarrow \frac{dm}{d\Delta} < \frac{m}{\Delta} \quad (17)$$

que, como vimos, es equivalente a la condición de estabilidad (10).

Por lo tanto concluimos que en el modelo de Stoner una condición necesaria para hallar la solución autoconsistente a través de un procedimiento iterativo es que dicha solución sea estable energéticamente.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento a las doctoras Mariana Weissmann y Ana María Llois por el esfuerzo y el tiempo que han dedicado a mi formación profesional a lo largo de estos años. Agradezco a la Dra. Weissmann haber aceptado asumir la dirección de este trabajo de tesis en las condiciones particulares que imponía mi situación de vivir en otra ciudad y haber adecuado su ritmo de trabajo a esas condiciones. Le agradezco su claridad y coherencia en transmitir y practicar su concepción del "oficio" de físico en todo momento. Le agradezco, particularmente, el cuidado que puso en estos últimos meses en la lectura de este trabajo. Con Ana María he compartido cada paso en el desarrollo de esta tesis. Le agradezco la intensidad y compromiso que puso en cada discusión, en cada análisis, ante cada problema. También su confianza y aliento en los momentos de susto o desánimo cuando el horizonte parece desdibujarse.

Al Dr. Alberto López García le agradezco haberme apoyado en mi decisión de formarme en teoría de sólidos y haber impulsado mi inserción en el Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas del Depto. de Física de La Plata. Le agradezco también haber puesto su mejor voluntad en resolver diversas dificultades que se fueron presentando a lo largo de estos años.

Agradezco al Prof. Hughes Dreyssé de la Universidad de Estrasburgo por haberme orientado en el estudio de los modelos autoconsistentes para tratar el magnetismo itinerante en los metales de transición. La colaboración mantenida fue muy provechosa para este trabajo y fue posible gracias al convenio existente entre la Comisión Nacional de Energía Atómica y la cancillería francesa. Deseo agradecer también a todos los que me brindaron su apoyo y hospitalidad en las universidades de Nancy y Estrasburgo, Abdala Chouairi, Said Ouannasser, Arezqui Mokrani, Said Bouarab, Hocine Nait-Laziz y A. Haroun.

Deseo también agradecer a los doctores Blas Alascio, Horacio Ceva, Elías Mola, Oscar Piro, y Francisco Sánchez por haber aceptado conformar el jurado de esta tesis.

Las discusiones mantenidas con el Dr. Victor Massidda sobre el término de Madelung y con el Dr. Enrique Burgos sobre métodos de barrido en el espacio recíproco fueron muy fructíferas para esta tesis. También fueron esclarecedoras las charlas con los Dres. Horacio Ceva y Osvaldo Civitarese.

Deseo agradecer a mis compañeros de trabajo del Departamento de Física de La Plata y de la división de Sólidos de la Comisión Nacional de Energía Atómica por haber hecho agradable mi permanencia y tránsito entre ambos lugares. También por la ayuda que me brindaron en distintos momentos, en especial a Alejandro Ayala y Rubén Weht que más de una vez me rescataron de una

lucha sin cuartel con alguna máquina. Lo mismo es extensivo a Mario Bianchet y Carlos Riveros en los primeros años de este trabajo. También deseo mencionar a Mario Rentería, Patricia de La Presa, Roberto Alonso, Javier Guevara, Felix Requejo y en los primeros tiempos a Andrés Saul y Alfredo Levy Yeyati.

Agradezco a mis tíos Graciela y Jorge por la hospitalidad y el afecto que me brindaron cada semana haciéndome sentir en su casa como si fuera la mía. También a los Rodríguez les agradezco su generosa hospitalidad en los primeros años de esta tesis.

Quiero agradecer también a todos los que me alentaron y ayudaron de distintas maneras para que empiece, siga y termine de escribir este trabajo.

Finalmente quiero agradecer a los más cercanos por estos últimos meses en que, además de soportarme, asumieron varias de mis responsabilidades para que dispusiera de todo el tiempo para la escritura de la tesis. A Clide, mi vieja, le agradezco además haberme facilitado los medios para disponer de una PC en mi casa lo cual me alivió bastante la escritura de este trabajo.

Mi agradecimiento a Eu, más que un párrafo aparte, requiere una o varias páginas aparte. Le agradezco por haberme acompañado siempre, lo cual hizo que hasta los momentos más duros en realidad no lo fueran tanto; haberme ayudado en todo lo que podía y también en lo que no podía pero pudo; su ayuda con la figura 3b del capítulo II; su ayuda con, bueno me parece que lo voy a dejar para otro momento porque hace mucho que viene esperando este anunciado final y alcanzo a percibir su convencimiento de que esta tesis se acaba en este renglón.