

## Tesis de Posgrado

# Anisotropía magnética en películas delgadas de metales de transición

Gómez Abal, Ricardo Isaac

1999

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

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

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

**Cita tipo APA:**

Gómez Abal, Ricardo Isaac. (1999). Anisotropía magnética en películas delgadas de metales de transición. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_3149\\_GomezAbal.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3149_GomezAbal.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Gómez Abal, Ricardo Isaac. "Anisotropía magnética en películas delgadas de metales de transición". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1999. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_3149\\_GomezAbal.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3149_GomezAbal.pdf)

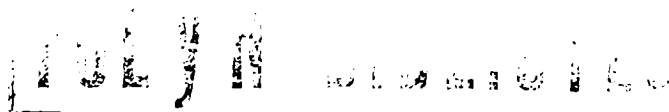
**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Física

Tema de Tesis

**Anisotropía magnética en películas  
delgadas de metales de transición**

Por

**Ricardo Isaac GÓMEZ ABAL**

Directora de Tesis

Dra. Ana María LLOIS

Lugar de Trabajo

Departamento de Física.

Comisión Nacional de Energía Atómica.

Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires

Área: Ciencias Físicas

Julio de 1999

Nº 3 1 4 9

## Resumen

Presentamos un estudio teórico de la anisotropía magnética en películas delgadas de metales de transición  $3d$  y  $4d$ . Comprobamos que no existe correlación alguna entre ésta y alguna magnitud física, tal como el momento magnético orbital o de espín, fácil de calcular.

Del análisis de las rupturas de degeneraciones que se producen en el diagrama de bandas al introducir el término responsable de la anisotropía magnética (interacción espín-órbita) encontramos que la consideración de lo que sucede cerca del nivel de Fermi no es suficiente para predecir la orientación de los momentos magnéticos, tal como había sido propuesto en la literatura.

Tanto del estudio de superficies perfectas, como superficies con defectos extendidos y superficies vecinales obtenemos una gama muy variada de resultados. Esto tiene que ver con el hecho de que la anisotropía magnética no es una propiedad que se deriva únicamente de las simetrías, sino de una combinación de éstas y la intensidad de las interacciones, siendo, estas últimas, dependientes del material.

*Palabras clave: Anistoropia magnética, interacción espín-órbita, películas delgadas, magnetismo, metales de transición.*

**Title: Magnetic anisotropy in transition metal ultra-thin films.**

## Abstract

We present a theoretical study of the magnetic anisotropy of  $3d$  and  $4d$  transition metal ultra-thin films. We show that there is no correlation between it and any

other physical property, such as orbital or spin magnetic moment, which are easier to calculate.

We find that the analysis of what happens near the Fermi level is not enough to make any prediction on the orientation of the magnetic moments, as has been proposed in the literature.

From the calculation of magnetic anisotropy for perfect surfaces, as well as surfaces with extended defects and vicinal surfaces we obtain a broad variety of results. This has to do with the fact that magnetic anisotropy is not a property derived only from symmetries. It is a combination of them and the strength of the interactions, being the later highly material dependent.

*Keywords: Magnetic anisotropy, spin-orbit interaction, thin films, magnetism, transition metals.*

*A mi vieja.*

*Al gordo.*

# Índice

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>1</b>
<b>Índice</b>	<b>1</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>4</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>7</b>
<b>Capítulo I Introducción</b>	<b>8</b>
<i>I.1 Magnetismo</i>	8
<i>I.2 Películas ultra-delgadas</i>	10
<i>I.3 Anisotropía magnética</i>	12
<b>Capítulo II Modelo y método de cálculo</b>	<b>18</b>
<i>II.1 Interacción espín-órbita</i>	22
<i>II.2 Interacción magnetostática entre dipolos</i>	23
<i>II.3 Transferencias de carga</i>	25
<i>II.4 Parámetros utilizados</i>	26
<i>II.5 Integración en el espacio recíproco</i>	27
<i>II.6 Proceso autoconsistente</i>	29
<i>II.7 Energías totales, energías de banda y energía de anisotropía magnética.</i>	30
<i>II.8 Validación de aproximaciones y método de cálculo</i>	31
<b>Capítulo III Películas delgadas de Fe, Co y Ni</b>	<b>36</b>

	2
<i>III.1 Correlación entre la energía de anisotropía magnética y la densidad de estados</i>	39
<i>III.2 Correlación entre la energía de anisotropía magnética y el diagrama de bandas</i>	41
<b>Capítulo IV Monocapas de metales de transición 4d</b>	<b>46</b>
<i>IV.1 Monocapas aisladas</i>	46
<i>IV.2 Monocapas 4d depositadas sobre una película ultra-delgada de Fe-bcc(001)</i>	50
<i>IV.3 Monocapas 4d depositadas sobre una película ultra-delgada de Co-fcc(001)</i>	53
<b>Capítulo V Defectos extendidos y escalones en monocapas de Fe y Co</b>	<b>56</b>
<i>V.1 Defectos extendidos:</i>	56
<i>V.2 Escalones</i>	62
<b>Capítulo VI Conclusiones</b>	<b>68</b>
<i>VI.1 Técnicas</i>	68
<i>VI.2 Correlación de la anisotropía magnética con otras propiedades</i>	69
<i>VI.3 Comparación con experimentos, otros cálculos y más...</i>	70
<b>Apéndice A Deducción del término de interacción espín-órbita a partir de la ecuación de Dirac.</b>	<b>73</b>
<b>Apéndice B Determinación de los parámetros del Hamiltoniano de enlaces fuertes.</b>	<b>78</b>
<i>B.1 Energías de sitio y parámetros de salto</i>	78
<i>B.2 Variación de las energías de sitio e integrales de dos centros con la distancia interatómica</i>	80
<i>B.3 Ocupaciones</i>	82
<i>B.4 Integrales coulombianas y de intercambio</i>	83
<i>B.5 Parámetro de interacción espín-órbita.</i>	86
<b>Apéndice C Barridos utilizados para la integración en el espacio recíproco</b>	<b>87</b>
<i>C.1 Barrido al azar</i>	87
<i>C.2 Barrido homogéneo</i>	87
<i>C.3 Barrido con puntos especiales</i>	89
<b>Apéndice D Determinación de los valores de entrada a partir de los resultados de las iteraciones previas.</b>	<b>93</b>

Apéndice E Validez del Teorema de Fuerzas para el cálculo de la anisotropía magnética. 95

**Agradecimientos** 99



## Índice de Figuras

- Figura II.5-1: Contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética en función del número de puntos  $k$  para una monocapa de Fe-bcc(001). Obsérvese que el resultado no depende del barrido, y que el barrido de puntos especiales converge más rápidamente. 28
- Figura II.8-1: Energía de anisotropía magnética en función del parámetro de interacción espín-órbita para una monocapa de (a) Fe-bcc(001) y (b) Rh-bcc(001). 34
- Figura II.8-2: Energía de anisotropía magnética en función del ángulo azimutal para una monocapa de (a) Fe-bcc(001) y (b) Rh-bcc(001). 35
- Figura II.8-3: Energía de anisotropía magnética en función del número de capas para películas ultradelgadas de (a) Fe-bcc(001), (b) Co-fcc(001) y (c) Ni-fcc(001).  $\Delta E_{so}$  es la contribución de la interacción espín-órbita,  $\Delta E_{dd}$  es el aporte de la interacción magnetostática entre dipolos,  $\Delta E(\text{total})$  es la suma de ambas contribuciones, y  $\Delta E(\text{por átomo})$  es la anterior dividida por el número de átomos de la celda unidad. 38
- Figura III.1-1: Densidad de estados de carácter  $d$  para una monocapa de (a) Fe-bcc(001), (b) Co-fcc(001) y (c) Ni-fcc(001) 40
- Figura III.2-1: Diagrama de bandas de una monocapa de (a) Fe-bcc(001), (b) Co(fcc(001) y (c) Ni-fcc(001). 44
- Figura III.2-2: Energía de anisotropía magnética (izquierda) en función de la ocupación electrónica para una monocapa de (a) Fe-bcc(001), (b) Co-fcc(001) y (c) Ni-fcc(001). A fin de facilitar el análisis comparativo con la Figura III.2-1, en rojo mostramos la energía de Fermi correspondiente a cada ocupación (derecha) en ausencia de la interacción espín-órbita. 45
- Figura IV.1-1: Contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética [meV], momento magnético de espín [ $\mu_B$ ] (eje izquierdo), momento magnético orbital [ $\mu_B$ ] y  $7\langle T_z \rangle [\mu_B]$  (eje derecho) para las monocapas aisladas de los metales de transición 4d. 47
- Figura IV.1-2: Diagrama de bandas de la monocapa de Rh(001) con el eje de cuantización de espín paralelo y perpendicular a la superficie (izquierda) y la energía de anisotropía magnética como función de la posición del nivel de Fermi (o lo que es lo mismo, la ocupación). A indica aperturas

de gaps que favorecen la orientación paralela de los momentos magnéticos mientras que B indica aperturas de gaps que favorecen la orientación perpendicular. Sólo algunos de los gaps estan señalados. Se tomó como cero de energías el nivel de Fermi correspondiente a la monocapa cuando no se incluye el término de interacción espín-órbita. 49

Figura IV.1-3: Igual que la Figura IV.1-2 para una monocapa de Ru(001). 50

Figura IV.2-1: Contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética [meV], momento magnético de espín [ $\mu_B$ ] (eje izquierdo), momento magnético orbital y  $7\langle T_z \rangle$  (eje derecho) para los metales de transición 4d crecidos sobre Fe-bcc(001). 52

Figura IV.3-1: Contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética [meV] y momento magnético de espín [ $\mu_B$ ] para los metales de transición 4d crecidos sobre Co-fcc(001). 54

Figura V.1-1: Líneas de Fe depositadas en una monocapa de Fe-bcc(001) en la dirección (a) (100) y (b) (110). Téngase en cuenta que en el caso del Co, dado que su estructura es fcc, se intercambian los índices y cambia la distancia vertical (referida a la distancia a primeros vecinos del volumen) entre el defecto y la monocapa en un factor  $\sqrt{2}$ . 57

Figura V.1-2: Energía de anisotropía magnética por átomo para defectos lineales de Fe en la dirección (100), x indica la dirección paralela a los defectos, y la perpendicular a las mismas, paralela al plano de la monocapa y z la perpendicular a la monocapa. 59

Figura V.1-3 Energía de anisotropía magnética por átomo para defectos lineales de Fe en la dirección (110). 60

Figura V.1-4: Energía de anisotropía magnética por átomo para defectos lineales de Co en la dirección (100). 61

Figura V.1-5: Energía de anisotropía magnética por átomo para defectos lineales de Co en la dirección (110) 61

Figura V.2-1: Monocapas de Fe vecinales a la monocapa de Fe-bcc(001) con índices (a) [0,1,10] y (b) [1,1,10]. Téngase en cuenta que en el caso del Co, dado que su estructura es fcc, se intercambian los índices. 63

Figura V.2-2: Energía de anisotropía magnética para monocapas de Fe en direcciones vecinales (001) de índice (01N) en función del ángulo que forman con la monocapa (001).	64
Figura V.2-3: Energía de anisotropía magnética para monocapas de Fe en direcciones vecinales (001) de índice (11N) en función del ángulo que forman con la monocapa (001)	65
Figura V.2-4: Energía de anisotropía magnética para monocapas de Co en direcciones vecinales (001) de índice (01N) en función del ángulo que forman con la monocapa (001)	65
Figura V.2-5: Energía de anisotropía magnética para monocapas de Co en direcciones vecinales (001) de índice (11N) en función del ángulo que forman con la monocapa (001)	66
Figura B.2-1: Estructura cristalina de una monocapa de metal <i>4d</i> crecida sobre Fe bcc en dirección (001) suponiendo que mantiene su volumen natural.	82
Figura B.4-1: Magnetización y energía total en función de J para Fe bcc.	85
Figura C.2-1: Comparación de los distintos barridos utilizados con el resultado exacto (Ref. 95) para una red bcc.	88
Figura C.2-2: Comparación de la densidad de estados obtenida con barrido homogéneo con el resultado exacto para una red fcc.	89
Figura C.3-1: Comparación del resultado obtenido para una red cuadrada bidimensional utilizando los distintos barridos.	92

## Índice de Tablas

Tabla II.8-1: Momento magnético orbital y de espín en volumen, en unidades de $\mu_B$	32
Tabla II.8-2: Energía de anisotropía magnética ( $\Delta E = E_{z'} - E_x$ ) de monocapas de Fe, Co y Ni en unidades de meV.	36
Tabla II.8-3: Momento magnético orbital y de espín de monocapas de Fe, Co y Ni en unidades de $\mu_B$	37
Tabla IV.2-1: Energía de anisotropía magnética de las películas X/5Fe/X (X = Mo, Tc, Ru, Rh y Pd)	53
Tabla B.4-1: Integrales de Coulomb e Intercambio, en unidades de eV.	86
Tabla B.5-1: Parámetro de interacción espín-órbita, en unidades de eV.	86

## Capítulo I Introducción

### *1.1 Magnetismo*

Las propiedades magnéticas de los sólidos son de naturaleza puramente cuántica. Cualquier sistema clásico en equilibrio térmico no puede poseer un momento magnético, aún en presencia de un campo magnético externo. La aparición del momento magnético en un cristal está relacionada con el momento orbital y de espín de los electrones. Estos pueden interactuar debido al efecto cuántico de intercambio, dando, a veces, como resultado la aparición de ordenamiento magnético espontáneo. La intensidad de la interacción de intercambio entre momentos de espín está determinada por el carácter de la función de onda electrónica.

Dependiendo de sus propiedades magnéticas, los sólidos pueden dividirse en dos grandes grupos. El primero incluye a los diamagnetos y a los paramagnetos de Pauli, en ausencia de un campo magnético externo estos sistemas no poseen magnetización alguna. El segundo grupo está formado por compuestos que presentan orden magnético espontáneo. Tales sólidos usualmente contienen átomos de metales de transición con capas electrónicas  $d$  o  $f$  parcialmente llenas. Ligaduras químicas de tipo covalente fuerte o bien electrones de valencia muy delocalizados favorecen, en el sólido, la formación de configuraciones no magnéticas. En este caso los estados electrónicos de menor energía están doblemente ocupados.

Casi todos los átomos aislados con la capa  $d$  parcialmente llena poseen momentos, orbital y de espín, distintos de cero (como se deduce de las reglas de Hund), pero únicamente los metales de transición  $3d$  al final de la fila (Fe, Co, Ni) poseen magnetización espontánea en volumen. La magnetización de los metales  $3d$  está

determinada principalmente por los momentos de espín, dado que el momento magnético orbital en promedio se anula por efectos de campo cristalino<sup>1,2</sup>. Por otro lado, una fuerte ligadura metálica tiene como consecuencia que, al formarse el cristal, se supriman completamente las interacciones magnéticas y por esta razón el estado fundamental en los metales del comienzo de la fila  $3d$  (Sc, Ti, V) es paramagnético.

Según el tipo de ordenamiento de los momentos magnéticos, los cristales magnéticos suelen dividirse en estructuras magnéticas colineales (ferromagnetos, antiferromagnetos, ferrimagnetos) y estructuras no colineales (helimagnetos, speromagnetos, asperomagnetos). La evolución de las propiedades magnéticas de muchos sistemas magnéticos en presencia de un campo externo está bien descrita por la susceptibilidad paramagnética de Curie-Weiss. A temperaturas menores que la temperatura característica del cristal, i.e. la temperatura de Curie para ferromagnetos y la de Néel para antiferro- y ferrimagnetos, tiene lugar el ordenamiento espontáneo de los momentos magnéticos.

Como fue mencionado antes, los momentos magnéticos, y por lo tanto el ordenamiento magnético, son fenómenos esencialmente cuánticos. En su famoso trabajo de 1928, Heisenberg<sup>3</sup> mostró que el principio de Pauli, aplicado a la descripción de la interacción electrostática entre electrones da como resultado la aparición de un término adicional en el Hamiltoniano, que puede ser interpretado como una interacción de intercambio. La función de onda de muchos electrones debe ser antisimétrica respecto del intercambio de coordenadas, ya sea espaciales o de espín, de cualquier par de electrones. Consecuentemente, la energía del sistema depende del valor total de su espín.

## ***1.2 Películas ultra-delgadas***

El campo de los sistemas magnéticos ultradelgados se ha convertido, en los últimos años, en una de las áreas más activas y excitantes de investigación en física del estado sólido, ofreciendo la posibilidad de resolver problemas que permanecieron sin respuesta por lo menos durante medio siglo, mientras la otrora promesa de potenciales aplicaciones basadas en fenómenos magnéticos novedosos ya está a la vista.

El interés en las propiedades magnéticas de las estructuras metálicas ultradelgadas es bastante antiguo. Por ejemplo, cuando *F. Bloch*<sup>4</sup> introdujo el concepto de ondas de espín en 1930, reconoció, ya entonces, que un sistema bidimensional de espines, con interacciones de tipo Heisenberg, no puede ser ferromagnético a temperatura finita. Sin embargo, la posibilidad de sintetizar una película metálica bidimensional estaba mucho más allá de las posibilidades de la física experimental de ese tiempo. Más aún, no existía ninguna técnica cuya sensibilidad permitiese la investigación de las propiedades magnéticas de una película de espesor atómico. La investigación en películas delgadas (espesores del orden del nm) fue una actividad de investigación central en el estudio del magnetismo avanzados los años 50, motivada por la promesa del descubrimiento de fenómenos magnéticos novedosos con aplicaciones tecnológicas.

A mediados de los años sesenta, hicieron su aparición desarrollos teóricos que cimentarían el progreso de los métodos de cálculo de propiedades electrónicas. La teoría de la funcional de la densidad de Hohenberg y Kohn<sup>5</sup>, junto a la aproximación de densidad local<sup>6</sup> permitieron disminuir sensiblemente el costo de los cálculos. El uso de bases linealizadas<sup>7</sup> en la implementación de la teoría de la funcional de la densidad dió lugar a los métodos de primeros principios más utilizados en la actualidad (LAPW, LMTO, etc). A partir de consideraciones teóricas se anticipaba que el espesor reducido

y la presencia de interfaces podían modificar algunas propiedades tales como la estructura de dominios magnéticos, el espectro de ondas de espín y la anisotropía magnética, por ejemplo.

Casi todo el trabajo experimental realizado en esa época estaba limitado por el vacío alcanzable, que no era suficientemente alto, y por el hecho de que aún no era posible sintetizar las muestras apropiadas para caracterización espectroscópica y estructural, pues el control necesario de la estructura cristalina, la pureza química, la calidad de las interfaces y la homogeneidad durante el crecimiento no estaban disponibles aún. De todas formas, muchos temas interesantes aparecieron ya en ese entonces y el hecho de que las técnicas experimentales disponibles no diesen respuestas claras no los hizo irrelevantes. Estos temas quedaron esperando para ser abordados nuevamente cuando la disponibilidad de la tecnología de ultra-alto vacío y los avances de la ciencia de superficies hicieran el estudio de películas delgadas nuevamente atractivo.

Fue, de hecho, el éxito logrado, en los años ochenta, en el crecimiento epitaxial por haz molecular (Molecular Beam Epitaxy, MBE) de los compuestos III-V lo que desplazó nuevamente la atención hacia la posibilidad de crecer películas metálicas magnéticas. Herramientas usadas para la caracterización de películas semiconductoras crecidas por MBE, tales como la difracción de electrones de alta energía por reflexión (RHEED), también fueron usadas en forma muy exitosa en el estudio de metales crecidos epitaxialmente. Al mismo tiempo los cálculos de primeros principios predijeron la modificación de los momentos magnéticos con respecto a los de volumen en algunas estructuras bidimensionales. Esto dio lugar a que el magnetismo de estructuras ultradelgadas se transformase en un objeto de estudio muy atractivo, tanto



para quienes quieren entender el magnetismo de baja dimensionalidad, así como para aquellos que quieren crear nuevos materiales magnéticos.

Por otra parte, la disponibilidad de supercomputadoras poderosas en la última década hizo posible la realización de cálculos de energía total tanto para sistemas paramagnéticos como magnéticos con mucha precisión<sup>[RGA1]</sup>. Simultáneamente se produjo un progreso significativo en la fabricación y caracterización de muestras que poseen magnetismo superficial. Por ejemplo, los avances en técnicas basadas en espectroscopía de electrones polarizados se hicieron posibles gracias a la aparición de los analizadores de espín, así como de nuevas fuentes de electrones polarizados. Tales técnicas son particularmente importantes pues proveen un método para estudiar las propiedades magnéticas de superficie *in-situ*.

### ***1.3 Anisotropía magnética***

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

El concepto de película ultra-delgada está muy relacionado con la presencia de anisotropía magnética superficial (interfacial); es decir, con la dependencia de la energía total de un único dominio magnético con la orientación de la magnetización con respecto a la normal a la superficie (interfaz); dichas anisotropías imponen condiciones de contorno sobre la magnetización de toda la muestra. Ya en 1937, Van Vleck<sup>8</sup> propuso que la anisotropía magnética en los metales de transición 3d se origina en la interacción espín-órbita. En los cincuenta, L. Néel<sup>9</sup> mostró que la ruptura de simetría en superficies e interfaces da como resultado una anisotropía magnética superficial.

El interés en las anisotropías de superficie ha crecido significativamente en los últimos diez años, debido, entre otras cosas, al interés tecnológico. Sistemas cuyos momentos magnéticos se orientan perpendicularmente a la superficie son candidatos prometedores para el aumento de la capacidad de almacenamiento de datos en sistemas de grabación magnéticos<sup>10</sup>. Eso se debe a que, alinear todos los espines en la dirección determinada por la anisotropía cristalina produce un campo magnético enorme hacia fuera de la muestra. Esto tiene un costo energético, la llamada energía de demagnetización o de forma, que viene dada por  $E_D = \mu_0/2 \times N|\vec{M}|^2$ , donde  $\vec{M}$  es el vector magnetización por unidad de volumen y  $N$  es una constante de demagnetización que depende de la forma exacta de la muestra. En particular,  $0 \leq N \leq 1$ , y los valores límite se obtienen en una película delgada con magnetización paralela ( $N = 0$ ) y perpendicular al plano ( $N = 1$ ), respectivamente. El valor máximo de esta energía se obtiene con todos los espines paralelos, orientados perpendicularmente a la superficie. En ese caso es energéticamente favorable la formación de dominios. En cada dominio los espines están alineados, pero dicha dirección cambia de dominio a dominio. Así se disminuye el campo magnético fuera de la superficie y por lo tanto la energía de demagnetización disminuye. Para  $N = 0$ , esta energía no puede disminuirse con la formación de dominios. Esto explica la predicción de que una película con magnetización en el plano sea un mono-dominio.

Actualmente, los medios magnéticos utilizados en el almacenado de información se magnetizan en la dirección paralela a la superficie. Además, los materiales utilizados son ferromagnetos blandos, a fin de que el campo magnético necesario para invertir el sentido del momento magnético sea pequeño<sup>11</sup>. Al disminuir el tamaño del dominio magnético, los argumentos mencionados en el párrafo anterior hacen que disminuya también el tiempo de degradación, con la consiguiente pérdida de

información. Esto no sucedería si el medio tuviese sus momentos magnéticos orientados perpendicularmente a la superficie.

La energía de anisotropía magnética superficial (la diferencia de energía configuracional para diferentes orientaciones de los momentos magnéticos) puede ser dos o tres órdenes de magnitud mayor que los valores que se obtienen en volumen. Su presencia fue claramente identificada en los años sesenta, en películas ultra-delgadas de NiFe(111) crecidas epitaxialmente sobre Cu(111) por ejemplo.

La ausencia de fotoemisión polarizada en películas delgadas de Fe(001)/Ag(001)<sup>12</sup> sugirió que la anisotropía superficial en esas muestras era suficientemente fuerte como para superar el campo demagnetizante originado en la interacción magnetostática entre dipolos dando lugar a que la magnetización se oriente perpendicularmente a la superficie de la película. Poco después la anisotropía superficial de películas ultra-delgadas y de superredes de Fe(001)<sup>13,14</sup> fue determinada cuantitativamente en varios experimentos. Para películas de Fe se halló una transición de perpendicular a paralela al plano para espesores de 2 ó 3 capas si se utiliza Ag(001) como sustrato<sup>15,16</sup>, y entre 5 y 6 si se utiliza Cu<sup>14,17</sup>.

Cálculos de la estructura de bandas en la aproximación de densidad local de espín, incluyendo la contribución relativista de la interacción espín-órbita en Fe(001)<sup>18,19</sup> mostraron que la ruptura de simetría en las interfaces, en efecto, puede alterar significativamente la anisotropía magnética de los electrones de la banda de valencia de metales de transición 3d, y puede resultar en anisotropías uniaxiales gigantes perpendiculares a la superficie de la película.

Una de las dificultades con las que se enfrenta el estudio teórico de la anisotropía magnética es que las diferencias de energía entre distintas direcciones del

espín son muy pequeñas (del orden de  $1 \mu\text{eV}$  para el volumen y  $1 \text{ meV}$  para sistemas de baja dimensionalidad). Aún no se ha encontrado una manera satisfactoria de vincular la estructura electrónica con la dirección del momento magnético en películas delgadas y desde los trabajos pioneros de Gay y Richter<sup>18,19</sup> han aparecido varias aproximaciones teóricas al estudio de este problema. A continuación enumeraremos algunos de los trabajos mas recientes. Comenzaremos con los que utilizan métodos de primeros principios. Szunyogh *et al.*<sup>20,21,22</sup> han calculado la energía de anisotropía magnética para varios sistemas utilizando el método Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) totalmente<sup>a</sup> relativista apantallado y polarizado en espín. Para el cálculo de la energía de anisotropía magnética hacen uso del llamado “Teorema de Fuerzas” cuya validez para este tipo de cálculos fue rigurosamente probada recientemente<sup>23</sup> (ver Apéndice E ). En sus cálculos con el método “Full Potential Linerized Augmented Plane Wave” (FP-LAPW), Wang, Wu y Freeman utilizan el método llamado “state-tracking”<sup>24,25,26</sup> que permite obtener resultados convergidos con un número relativamente pequeño de puntos k despreciando la interacción entre estados ocupados y desocupados muy cercanos en energía. Daalderop, Kelly y Schuurmans<sup>27,28</sup> muestran, utilizando el método “Linerized Muffin Tin Orbital in the Atomic Sphere Aproximation” (LMTO-ASA), que el comportamiento general de la energía de anisotropía magnética como función de la ocupación puede aproximarse analizando únicamente la contribución proveniente de las rupturas de degeneraciones en puntos de alta simetría debida a la interacción espín-órbita.

---

<sup>a</sup> Cabe aclarar que los cálculos son llamados “totalmente relativistas” (*fully relativistic*) cuando incluyen los términos de Darwin, velocidad-masa e interacción espín-órbita para diferenciarlos de los llamados “relativistas escalares” (*scalar relativistic*) que sólo incluyen los dos primeros. No son “totalmente relativistas” en un sentido perturbativo, ya que en ambos casos se aproxima la ecuación de Dirac a segundo orden en la constante hiperfina para campos electrostáticos débiles. Ver Apéndice A.

Por otro lado, también se utilizan Hamiltonianos modelo parametrizados. Entre otros, Cinal *et al.*<sup>29</sup> utilizan, dentro de un modelo de enlaces fuertes, un método perturbativo a segundo orden en la constante de interacción espín-órbita para calcular la energía de anisotropía magnética en películas ultra-delgadas de Ni y Co en estructura fcc y Fe en estructura bcc en la dirección (001). Este método tiene la ventaja de evitar el cálculo de diferencias de energías totales pero desprecia los pequeños cambios en la energía de Fermi para distintas orientaciones de espín. J. Dorantes-Dávila, H. Dreysse y otros<sup>30,31,32</sup> utilizan un hamiltoniano de enlaces fuertes parametrizado y el método de recurrencia en el espacio real, incluyendo únicamente orbitales de carácter *d*, para estudiar diferentes sistemas de metales de transición. Puntualizan que un estudio serio del problema debería incluir explícitamente los orbitales *sp* y los efectos de hibridación *sp-d*. Estos cálculos parametrizados tienen menor precisión que los de primeros principios, pero con un menor costo computacional, que permite estudiar sistemas más grandes, intratables con los primeros, y con buenos resultados.

Recientemente, con el objeto de estudiar el efecto de la ruptura de simetrías en la anisotropía magnética, han aparecido trabajos experimentales en los que se determina la anisotropía magnética de superficies vecinales a la (001). Debido a la presencia de escalones en estos sistemas, se rompe la simetría en el plano. Se ha encontrado que la energía de anisotropía magnética tiene una dependencia cuadrática con la densidad de defectos para superficies vecinales de Fe<sup>33</sup>, y lineal en el caso del Co<sup>34</sup>. Este último presenta un aumento enorme del momento magnético orbital<sup>35</sup>. Hasta ahora, desde el punto de vista teórico, sólo se ha intentado dar una explicación somera de estos efectos dentro de un modelo micromagnético unidimensional con intercambio entre primeros vecinos<sup>36</sup>.

Uno de los objetivos de este trabajo es encontrar alguna correlación entre la energía de anisotropía magnética y alguna otra propiedad electrónica y/o magnética del material, que resultan más fáciles de calcular, de forma tal que podamos determinar si es posible predecir la orientación de los momentos magnéticos sin necesidad de recurrir al cálculo de la energía de anisotropía magnética que es tan costoso.

Con ese fin, en este trabajo hacemos cálculos para distintas películas ultra-delgadas de metales de transición  $3d$  y  $4d$ . Para esto utilizamos un Hamiltoniano de enlaces fuertes tipo Hubbard<sup>37</sup> resuelto en la aproximación de Hartree-Fock no restringida, con parámetros de Andersen<sup>38,39</sup>. El Hamiltoniano incluye orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$ . Para el cálculo de la contribución espín-órbita a la energía de anisotropía magnética utilizamos el Teorema de Fuerzas<sup>23</sup>.

En el Capítulo II explicamos dicho Hamiltoniano y su implementación para el cálculo de las propiedades electrónicas. En los Capítulos III, IV y V mostramos, analizamos y discutimos los resultados obtenidos para los diferentes tipos de sistemas que abordamos:

- ✓ Películas ultra-delgadas de metales de transición  $3d$  (Cap. III). Estos sistemas ya han sido extensivamente estudiados y buscamos comparar nuestro método con los ya existentes.
- ✓ Monocapas de metales de transición  $4d$  aisladas y crecidas sobre Fe-bcc y Co-fcc (001) (Cap. IV).
- ✓ Defectos extendidos en monocapas de Fe y Co (001) (Cap. V).
- ✓ Monocapas de Fe y Co en superficies vecinales a la (001) (Cap. V).

En el capítulo VI enumeramos las conclusiones

## Capítulo II Modelo y método de cálculo

Una teoría general para las interacciones magnéticas en sólidos debería explicar las razones para la existencia de momentos magnéticos locales en algunos sistemas, dilucidar la naturaleza de la ligadura de intercambio que da lugar a los distintos tipos de ordenamientos magnéticos observados, y proveer los valores correctos de los momentos magnéticos y de las temperaturas de ordenamiento de cualquier cristal magnético. Desde el principio de la teoría cuántica del magnetismo, las interacciones de intercambio en sólidos han sido estudiadas en el marco de una de dos aproximaciones. Estas son, la aproximación de electrones localizados y la de electrones itinerantes. La primera sugiere que los momentos magnéticos están localizados en cada ión. En la segunda aproximación, los electrones itinerantes de la “banda” se consideran “correlacionados” por el efecto de intercambio. Como resultado, el número de electrones con direcciones de espín mayoritario y minoritario no se cancelan, y aparece una magnetización neta en el cristal.

Las propiedades magnéticas de los metales ferromagnéticos están determinadas esencialmente por los electrones itinerantes descritos por las bandas  $d$  que son relativamente angostas. La mayoría de los modelos teóricos para el estudio de las propiedades magnéticas de estos sistemas están basados en el Hamiltoniano de Hubbard<sup>40</sup>. Este último tiene en cuenta la interacción entre electrones sólo en el mismo sitio, y en el caso de un único orbital por átomo toma la forma:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (1.)$$

$c_{i\sigma}^\dagger$  ( $c_{j\sigma}$ ) es el operador creación (aniquilación) de un electrón y  $n_{i\sigma}$  es el operador número de electrones en el sitio  $i$  con espín  $\sigma$ .  $t_{ij}$  son las integrales de salto que

describen el espectro de bandas de energía, y  $U$  es la energía de interacción Coulombiana en el átomo correspondiente.

La aproximación de Hartree-Fock más simple para este Hamiltoniano corresponde al llamado Hamiltoniano de un electrón del modelo de Stoner<sup>41</sup>

$$H_{HF} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma} \langle n_{i-\sigma} \rangle n_{i\sigma}. \quad (2.)$$

Cuando se utiliza una base de funciones de Bloch se obtiene

$$H_{HF} = \sum_{k\sigma} \left( \varepsilon_k + I \langle n_{-\sigma} \rangle \right) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad (3.)$$

Donde  $I = U/N_{at}$  es el parámetro de Stoner ( $N_{at}$  es el número de átomos del sistema). Entonces, las energías de un electrón en el modelo de Stoner implican un desplazamiento rígido entre las bandas de espín mayoritario y minoritario.

$$\varepsilon_{k\sigma} = \varepsilon_k - \frac{1}{2} I m \sigma \quad (4.)$$

siendo  $m = \langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$  el momento magnético promedio en unidades del magnetón de Bohr ( $\mu_B$ ). A  $T = 0$  K, la condición para que el sistema metálico sea inestable respecto del estado ferromagnético es

$$IN(E_F) \geq 1 \quad (5.)$$

donde  $N(E_F)$  es la densidad de estados total en el nivel de Fermi por átomo y espín en el estado paramagnético.

La extensión del Hamiltoniano de la ecuación (1.) para el caso de varios orbitales por átomo es<sup>42</sup>

$$H_{HF} = \sum_{\substack{i,j,\sigma \\ \alpha,\beta}} t_{i\alpha,j\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} + \sum_{\substack{i,\sigma \\ \alpha,\beta}} \tilde{U}_{i\alpha\beta} \langle n_{i\alpha-\sigma} \rangle n_{i\beta\sigma} + \left( \tilde{U}_{i\alpha\beta} - \tilde{J}_{i\alpha\beta} \right) \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle n_{i\beta\sigma}. \quad (6.)$$



que se puede escribir como:

$$H_{HF} = \sum_{\alpha, \beta} \left[ \sum_{i, j, \sigma} t_{i\alpha, j\beta} + (U_{i\alpha\beta} \eta_{i\alpha} - \sigma \cdot J_{i\alpha\beta} m_{i\alpha}) \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \right] c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} \quad (7.)$$

donde  $\eta_{i\alpha} = \sum_{\sigma} \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle$  y  $m_{i\alpha} = \sum_{\sigma} \sigma \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle$  son la ocupación total y la magnetización, respectivamente, del orbital  $\alpha$  en el sitio  $i$ . Los parámetros  $U_{i\mu\nu}$  y  $J_{i\mu\nu}$  son combinación lineal de los  $\tilde{U}_{i\mu\nu}$  y  $\tilde{J}_{i\mu\nu}$ .

Al tomar en cuenta la periodicidad del sólido, utilizando funciones de Bloch como base, y minimizando  $H_{HF}$  respecto de los coeficientes de expansión se obtiene el sistema de ecuaciones a resolver en el espacio recíproco:

$$\sum_{j, \beta} \left[ \sum_{\vec{R} / \vec{R} < \vec{R}_0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} t_{i\alpha, j\beta} + \left( \sum_{\gamma} \left( U_{i\alpha\gamma} \eta_{i\gamma} - \frac{J_{i\alpha\gamma}}{2} m_{i\gamma} \right) - E_{\sigma}^n(\vec{k}) \right) \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \right] c_{i\alpha\sigma}^n(\vec{k}) = 0 \quad (8.)$$

Los elementos diagonales, que de aquí en más llamaremos  $\epsilon_{i\alpha\sigma}$ , corresponden a las energías de sitio de los distintos orbitales y están dados por:

$$\epsilon_{i\alpha\sigma} = t_{i\alpha, i\alpha} + \sum_{\gamma} U_{i\alpha\gamma} \eta_{i\gamma} - \frac{J_{i\alpha\gamma}}{2} m_{i\gamma} \quad (9.)$$

Si tomamos como energías de sitio de referencia ( $\epsilon_{i\alpha}^0$ ) a las energías ( $\epsilon_{i\alpha\sigma}$ ) correspondientes a  $\eta_{i\alpha} = \eta_{i\alpha}^0$  y  $m_{i\alpha} = 0$ , donde  $\eta_{i\alpha}^0$  son las ocupaciones electrónicas del material puro en la fase paramagnética, podemos expresar las energías de sitio como,

$$\begin{aligned} \epsilon_{i\alpha\sigma} &= \epsilon_{i\alpha}^0 + \sum_{\gamma} U_{i\alpha\gamma} \Delta\eta_{i\gamma} - \frac{J_{i\alpha\gamma}}{2} m_{i\gamma} \\ \Delta\eta_{i\gamma} &= \eta_{i\gamma} - \eta_{i\gamma}^0 \end{aligned} \quad (10.)$$

Los parámetros  $U_{i\alpha\gamma}$  representan la repulsión Coulombiana efectiva entre dos electrones del sólido que ocupan los orbitales  $\alpha$  y  $\gamma$  en un mismo sitio. Los

parámetros  $J_{i\alpha\gamma}$  son las integrales de intercambio, responsables de la magnetización espontánea del material. En un sólido periódico estas integrales son mucho más pequeñas que en los átomos debido al apantallamiento de los otros electrones del sólido y son de gran importancia en el caso de materiales magnéticos, dado que el primero determina las transferencias de carga entre los distintos orbitales y el segundo la magnetización.

Una aproximación extra comúnmente utilizada para el cálculo de propiedades magnéticas de metales de transición consiste en considerar que las modificaciones a las energías de sitio,  $\varepsilon_{\mu\sigma} - \varepsilon_{\mu}^0$ , son iguales para todos los orbitales de la misma simetría<sup>14,21,43</sup>. Para esto tomamos:

$$U_{\alpha'\beta'} = U_{\alpha\beta} \quad J_{\alpha'\beta'} = J_{\alpha\beta} \quad (11.)$$

siempre que los orbitales  $\alpha$  y  $\alpha'$  sean de la misma simetría, al igual que los  $\beta$  y  $\beta'$ . Esta aproximación se obtiene a partir de la ecuación (6.) si se exige:

$$\tilde{U}_{\alpha'\beta'} = \tilde{U}_{\alpha\beta} \quad \tilde{J}_{\alpha'\beta'} = \tilde{J}_{\alpha\beta} \quad (12.)$$

agregándole la condición de que las magnetizaciones y transferencias de carga sean iguales para los orbitales pertenecientes a la misma simetría, es decir

$$\Delta\eta_{\alpha} = \Delta\eta_{\beta} \quad m_{\alpha} = m_{\beta} \quad (13.)$$

para todo par de índices  $\alpha, \beta$  pertenecientes a la misma simetría ( $s, p$  o  $d$ ). En este trabajo tomaremos únicamente  $J_{dd} \neq 0$  mientras que los parámetros  $U_{\alpha\beta}$  son todos distintos de cero. Queda claro, entonces, que el efecto de esta aproximación es que el proceso autoconsistente se realiza sobre la magnetización promedio de los orbitales de una dada simetría.

## II.1 Interacción espín-órbita

Como ya fuera mencionado en la introducción, la anisotropía magnética se origina en la interacción espín-órbita. Este término, de origen relativista, puede ser derivado directamente a partir de la ecuación de Dirac (ver Apéndice A) para un potencial electrostático débil<sup>44</sup>. No obstante, aquí haremos una deducción menos formal, pero haciendo hincapié en el origen físico de la misma.

El electrón se mueve a una velocidad  $\bar{v} = \bar{p}/m_e$  en el campo electrostático  $\bar{E}$  generado por el carozo. La relatividad especial indica que, en el sistema de referencia del electrón aparece un campo magnético  $\bar{B}'$  dado por:

$$\bar{B}' = -\frac{1}{c^2} \bar{v} \times \bar{E} \quad (14.)$$

a primer orden en  $v/c$ . Dado que el electrón posee un momento magnético intrínseco,  $\bar{m} = e\bar{s}/m_e$ , interactúa con el campo  $\bar{B}'$ . La energía de interacción correspondiente puede escribirse:

$$E = -\bar{m} \cdot \bar{B}' \quad (15.)$$

Ahora bien, el campo electrostático  $\bar{E}$  que aparece en la ecuación (14.) se puede escribir, para el caso en que el potencial generado por el carozo tenga simetría

esférica, como  $E = -\frac{1}{e} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\bar{r}}{r}$ . De aquí se obtiene:

$$\bar{B}' = A \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \bar{p} \times \bar{r} \quad (16.)$$

Teniendo en cuenta la validez de la relación  $\bar{p} \times \bar{r} = -\bar{L}$  para operadores, se obtiene, finalmente, el término correspondiente del Hamiltoniano:

$$H_{so} = \xi(r) \bar{L} \cdot \bar{S} \quad (17.)$$

Donde  $\xi(r) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}$ . Dado que este término del Hamiltoniano

tiene desacopladas la dependencia radial de la angular y de espín, se separa la dependencia radial de las demás. Al integrar en el espacio se obtiene

$$H_{so} = \xi \left( L_z \cdot S_z + \frac{L_+ \cdot S_- + L_- \cdot S_+}{2} \right) \quad (18.)$$

donde  $\xi = \int \xi(r) R(r)^2 r^2 dr$  es el parámetro de interacción espín-órbita, de cuyo cálculo hablaremos más adelante.

El segundo término entre paréntesis acopla funciones de onda de distinto espín. Debido a ello, el espín deja de ser un buen número cuántico. Desde el punto de vista del cálculo, en ausencia de la interacción espín-órbita, el proceso consistía en resolver por separado dos problemas, uno para cada espín, sólo relacionados entre sí a través del proceso autoconsistente. Con la inclusión del término que acopla funciones de onda de distinto espín, es necesario diagonalizar una matriz que incluye a ambos espines, que ahora están acoplados. La dimensión de la matriz se duplica, con el correspondiente aumento del costo del cálculo. Cuando, debido al intercambio, la separación en energía de las bandas de distinto espín es muy grande comparada con el parámetro de interacción espín-órbita, este término puede ser despreciado. Dado que en este trabajo intentamos estudiar, entre otros, los metales de transición 4d, cuyos momentos magnéticos pueden ser pequeños, vamos a tenerlo en cuenta.

## ***II.2 Interacción magnetostática entre dipolos***

Para que los momentos magnéticos del sistema se orienten perpendiculares a la superficie no basta con que la contribución de la banda para dicha orientación, al incluir el término de interacción espín-órbita en el Hamiltoniano, sea energéticamente

favorable. Es necesario, además, que supere a la llamada anisotropía de forma, o energía de campo demagnetizante. Esta última es la energía debida a la interacción magnetostática entre dipolos magnéticos, que tiene la forma<sup>45,46</sup>:

$$E_{dd} = \frac{1}{c^2} \sum_{\bar{R}, \bar{R}'} \left\{ \frac{\bar{m}_{\bar{R}} \cdot \bar{m}_{\bar{R}'}}{|\bar{R} - \bar{R}'|^3} - 3 \frac{[\bar{m}_{\bar{R}} \cdot (\bar{R} - \bar{R}')] \cdot [\bar{m}_{\bar{R}'} \cdot (\bar{R} - \bar{R}')] }{|\bar{R} - \bar{R}'|^5} \right\} \quad (19.)$$

donde la suma primada no incluye el término para el cual se anula el denominador y  $\bar{m}_{\bar{R}}$  es el momento magnético total en el sitio  $\bar{R}$ .

Para el caso ferro- o antiferromagnético, es decir, cuando todos los momentos magnéticos apuntan en la misma dirección (y no necesariamente en el mismo sentido) tenemos  $\bar{m}_{\bar{R}} = m_{\bar{R}} \hat{n}$ , donde  $\hat{n}$  es el versor que apunta en la dirección del momento magnético. Además, si se trata de una película delgada, el problema se puede tratar como periódico en 2D. Los vectores  $\bar{R}$  se pueden escribir como  $\bar{R} = \bar{R}_p + \bar{R}_{//}$ , donde los vectores  $\bar{R}_{//}$  forman una red bidimensional, mientras que  $p$  corresponde a un sitio de la celda. En este caso, y luego de un poco de manejo algebraico, se obtiene:

$$E_{dd} = \sum_{p,q} m_p m_q \hat{n} \cdot \overline{\overline{M}}_{pq} \cdot \hat{n} \quad (20.)$$

donde  $\overline{\overline{M}}_{pq}$  es un tensor de rango 2 tipo Madelung dado por:

$$\overline{\overline{M}}_{pq} = \frac{1}{c^2} \sum_{\bar{R}_{//}} \frac{1}{|\bar{R}_{//} + \bar{R}_p - \bar{R}_q|^3} \left\{ \overline{\overline{I}} - 3 \frac{(\bar{R}_{//} + \bar{R}_p - \bar{R}_q) \otimes (\bar{R}_{//} + \bar{R}_p - \bar{R}_q)}{|\bar{R}_{//} + \bar{R}_p - \bar{R}_q|^2} \right\} \quad (21.)$$

El símbolo  $\otimes$  indica producto externo o tensorial.

### ***II.3 Transferencias de carga***

Hasta aquí, y excepto por la energía de interacción magnetostática entre dipolos, no se ha tenido en cuenta que nuestra intención es abordar el estudio de películas delgadas de metales de transición. Esto agrega un factor adicional a tener en cuenta, que consiste en cómo modelar una superficie para describir correctamente el derrame de los electrones.

La superficie de un material es la interfaz entre éste y el vacío. Esto agrega un nuevo problema en el tratamiento de películas delgadas, ya que el sistema no es periódico en tres dimensiones. Una posibilidad sencilla consiste en eliminar de la matriz del Hamiltoniano todos los elementos que conectarían al átomo de la superficie con los vecinos que no tiene en este caso. Cuando se utiliza un Hamiltoniano de enlaces fuertes tomando los parámetros de volumen y suponiendo una base ortogonal se obtiene una transferencia de carga importante entre los orbitales  $sp$  a los  $d$  en los átomos de la capa superficial<sup>47</sup>, lo cual produce un efecto de magnetización superficial menor que lo que reflejan los resultados experimentales<sup>[RGA2]</sup>, e incluso, en el caso del Ni, da lugar a una disminución de la misma respecto del volumen, en sentido opuesto a los resultados experimentales<sup>[RGA3]</sup>. Un método tradicional para evitar estas transferencias consiste en exigir neutralidad local de carga<sup>48</sup> para los distintos tipos de orbitales. También se ha propuesto que esta dificultad puede ser superada teniendo en cuenta la no ortogonalidad de la base de orbitales<sup>49</sup>. No obstante, es preferible trabajar con una base ortogonal por simplicidad algebraica. Otra forma de resolver esta dificultad fue propuesta por Fabricius *et al.*<sup>50</sup> y consiste en tener en cuenta el vacío agregando fuera de la superficie una capa de orbitales tipo 's' que llamaremos  $s'$ . Esto permite mantener la simplicidad de una base ortogonal y tener en cuenta el derrame de los electrones de la capa superficial fuera de la superficie.

Cuando se presentan transferencias de carga importantes, como en el caso de superredes y películas delgadas, la aproximación de Hubbard deja de ser buena y conviene agregar la interacción Coulombiana interatómica (término de Madelung) en los elementos diagonales del Hamiltoniano. Este término consiste en una sumatoria sobre los potenciales electrostáticos originados en las transferencias de carga de todos los sitios de la red.

$$\Delta\varepsilon_{i\mu}^{Mad} = \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad (22.)$$

con

$$V_{ij} = \gamma_{ij} \left( \left| \bar{R}_i - \bar{R}_j \right| \right) \cdot \Delta\eta_j \quad (23.)$$

En trabajos anteriores<sup>50</sup> se ha encontrado que la inclusión del término de Madelung implica una convergencia muy lenta del proceso autoconsistente y se ha mostrado que el efecto producido por el término de Madelung puede ser reemplazado por un alineamiento el nivel de Fermi de una bicapa del material en estudio, rodeada por orbitales  $s'$ , con el nivel de Fermi del mismo material en volumen. Es decir que para calcular propiedades de películas delgadas de más de dos capas, las energías de sitio del orbital  $s'$  y de los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  de la capa superficial son desplazadas rígidamente en un valor igual a la diferencia entre los niveles de Fermi del material en volumen y de la bicapa.

#### ***II.4 Parámetros utilizados***

Los parámetros de salto y las energías de sitio del Hamiltoniano de enlaces fuertes utilizados en este trabajo son los de Andersen<sup>38,39</sup>. Para los parámetros de Coulomb ( $U_{\alpha\beta}$ ) se utilizó la fórmula de Sarma<sup>51</sup>. El parámetro de intercambio ( $J_{\alpha\beta}$ ) sólo es distinto de cero entre orbitales de simetría  $d$ . Para los materiales ferromagnéticos

en volumen (Fe, Co y Ni) se ajustó dicho parámetro de forma tal que se obtuviese la magnetización experimental. Para el resto utilizamos la estimación del parámetro de Stoner realizada por Andersen<sup>39</sup>.

Para el parámetro de interacción espín-órbita utilizamos los de Herman-Skillman. (Una explicación detallada de la determinación de todos los parámetros figura en el Apéndice B).

### ***II.5 Integración en el espacio recíproco***

Existen varias formas de calcular las densidades de estados, o sea, de realizar las integrales en el espacio recíproco que involucran el cálculo de las ocupaciones electrónicas de la expresión (37).

La forma más sencilla de realizar el promedio de una función  $f(\bar{k})$  en la primera zona de Brillouin es evaluarla en distintos puntos de la zona, asignándole a cada punto la misma porción de volumen  $\Delta V_{\bar{k}} = \Omega_{\bar{k}}/N_{\bar{k}}$ . Es decir:

$$\frac{1}{\Omega_{\bar{k}}} \int_{\Omega_{\bar{k}}} f(\bar{k}) d^3\bar{k} = \frac{1}{\Omega_{\bar{k}}} \sum_i f(\bar{k}_i) \cdot \Delta V_{\bar{k}} = \frac{1}{N_{\bar{k}}} \sum_{i=1}^{N_{\bar{k}}} f(\bar{k}_i) \quad (24.)$$

La precisión de estos promedios depende del método que se utilice para elegir el conjunto de puntos en los que se evalúa la función y, obviamente, es más preciso cuanto mayor sea el número de dichos puntos.

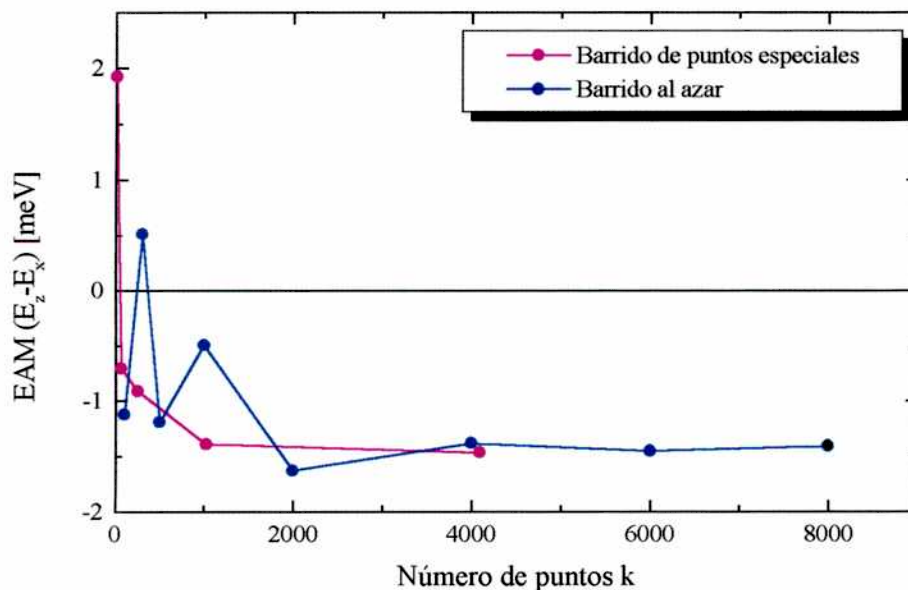
Para el cálculo de magnitudes integradas cuando las bandas están llenas, como es el caso en los semiconductores y aislantes, basta con pocos puntos  $\bar{k}$  para obtener resultados razonables. Pero en el caso de los metales, cuyas las bandas están parcialmente ocupadas, se requiere un número bastante mayor de puntos  $\bar{k}$ . En particular se debe tener especial cuidado 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. Mas aún cuando se calcula la energía de anisotropía magnética en estos materiales. Siendo ésta una magnitud muy pequeña que se calcula como diferencia entre las energías para distintas *configuraciones* de espín, es necesario lograr una gran precisión en las integrales en el espacio recíproco (del orden de  $10^{-6}$  eV), y por lo tanto, el número de puntos  $\bar{k}$  necesarios es aún mayor.

En cuanto al método con el que se realiza el barrido en la primera zona de Brillouin, hemos utilizado tres tipos diferentes:

- ✓ Barrido homogéneo (3D).
- ✓ Barrido al azar (2 y 3D).
- ✓ Barrido con puntos especiales (2D).



**Figura II.5-1:** Contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética en función del número de puntos  $k$  para una monocapa de Fe-bcc(001). Obsérvese que el resultado no depende del barrido, y que el barrido de puntos especiales converge más rápidamente.

En el Apéndice C se hace un análisis detallado de los tres métodos, sus ventajas y desventajas. De dicho análisis se desprende que el barrido con puntos especiales es el más eficiente para la evaluación de las integrales en el espacio recíproco. En la Figura II.5-1 mostramos la contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética en función del número de puntos  $\bar{k}$  utilizados para la integración en una monocapa de Fe. Queda claro que el resultado no depende del conjunto de puntos  $\bar{k}$ . Si bien al tener en cuenta la orientación de los momentos magnéticos se reduce la simetría del sistema y no es posible integrar sólo en la Zona Irreducible de Brillouin (ver Apéndice C) el uso de puntos especiales permite obtener resultados convergidos con menor costo computacional.

## II.6 Proceso autoconsistente

Para la resolución de un dado problema se siguen los siguientes pasos:

- i. Se determinan los parámetros a utilizar ( $t_{\alpha, l' \alpha'}$ ;  $\varepsilon_{i\alpha}^0$ ;  $\eta_{i\alpha}^0$ ;  $U_{i\alpha\beta}$ ;  $J_{i\alpha\beta}$ ) ajustándolos a partir de cálculos *ab initio* como ya fuera explicado en la sección anterior.
- ii. se elige un conjunto de puntos  $\bar{k}$  en la Primera Zona de Brillouin y se proponen los valores iniciales  $\eta_{i\alpha}^{(e)}$  y  $m_{i\alpha}^{(e)b}$ .
- iii. se determinan las energías de sitio  $\varepsilon_{i\alpha\sigma}$  de cada banda y se resuelve el sistema de ecuaciones (8.), obteniendo los autovalores  $\varepsilon_{\sigma}^n(\bar{k})$  y autovectores  $c_{i\alpha\sigma}^n(\bar{k})$  para cada valor de  $\bar{k}$ ;
- iv. se obtienen las densidades parciales de estados,  $N_{i\alpha\sigma}(E)$ , se determinan el

---

<sup>b</sup>El superíndice <sup>(e)</sup> se refiere a datos de entrada y <sup>(s)</sup> a datos de salida

nivel de Fermi y las ocupaciones y magnetizaciones de salida  $\eta_{i\alpha}^{(s)}$  y  $m_{i\alpha}^{(s)}$

- v. A partir del resultado se corrigen los valores de entrada y se repite el proceso desde *iii* hasta que los valores de entrada y salida difieran en menos que un valor límite de convergencia (en este trabajo  $10^{-6}$ ). Los detalles de este último paso figuran en el Apéndice D.

### ***II.7 Energías totales, energías de banda y energía de anisotropía magnética.***

Con las aproximaciones explicadas antes la contribución de la banda a la energía total electrónica puede expresarse:

$$E_T = \sum_{i\mu\sigma} E_{i\mu\sigma}^T \quad (25.)$$

$$E_{i\mu\sigma}^T = \int_{-\infty}^{E_f} E \cdot N_{i\mu\sigma}(E) dE - \frac{1}{2} \eta_{i\mu\sigma} (\varepsilon_{i\mu\sigma} - \varepsilon_{i\mu\sigma}^0)$$

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

Como ya se comentó al principio de este capítulo, la energía de anisotropía magnética es la suma de dos contribuciones, la correspondiente a la interacción espín-órbita y la correspondiente a la interacción magnetostática entre dipolos. Para calcular el primero de dichos términos hicimos uso del llamado “teorema de fuerzas”<sup>52</sup>. Según este teorema, una vez convergido el cálculo autoconsistente sin incluir el término de interacción espín-órbita, la contribución de dicho término se calcula como la diferencia entre las energías de banda para diferentes orientaciones del espín. La energía para cada una de las orientaciones se obtiene haciendo una única diagonalización adicional cuando se incluye el término espín-órbita. Wang, Wang, Wu y Freeman<sup>52</sup> demostraron

rigurosamente que esta aproximación es correcta a segundo orden en el parámetro  $\xi$  (ver Apéndice E).

Entonces se tiene:

$$\Delta E_{so} = E_{banda}^{\perp} - E_{banda}^{\prime\prime} \quad (26.)$$

donde

$$E_{banda}^{\mathcal{G}} = \int_{BZ} \sum_N^{ocup} \varepsilon_N^{\mathcal{G}}(\vec{k}) d\vec{k} \quad (27.)$$

$\varepsilon_{in}^{\mathcal{G}}(\vec{k})$  son los autovalores del Hamiltoniano incluyendo la interacción espín-órbita cuando el eje de cuantización del espín apunta en la dirección  $\mathcal{G}$ .

De igual modo, se calcula el aporte del término de interacción magnetostática entre dipolos a la anisotropía magnética,  $\Delta E_{dd} = E_{dd}^{\perp} - E_{dd}^{\prime\prime}$ , y finalmente

$$\Delta E = \Delta E_{so} + \Delta E_{dd} \quad (28.)$$

Es bien sabido que no se puede pretender hacer consideraciones energéticas utilizando Hamiltonianos parametrizados. No obstante, en este trabajo, consideramos válido el cálculo y análisis de la energía de anisotropía magnética debido a que el cálculo de energías de banda ha sido realizado en todos los casos con los mismos parámetros y la misma base de funciones de onda. Además, se ha hecho especial hincapié en el análisis de tendencias y estudios sistemáticos.

## ***II.8 Validación de aproximaciones y método de cálculo***

Con el objeto de mostrar que con las aproximaciones usadas en el Hamiltoniano y el método de cálculo presentado se obtienen resultados de precisión

suficiente como para hacer el estudio de la anisotropía magnética en películas ultradelgadas de metales de transición, en esta sección mostramos los resultados obtenidos de calcular los momentos magnéticos orbitales y de espín de los tres metales de transición ferromagnéticos en volumen. También verificamos que la dependencia de la contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética con el ángulo azimutal y con el parámetro de interacción espín-órbita para monocapas de Fe y Rh son las esperables<sup>[RGA4]</sup>.

En la Tabla II.8-1 se ven los resultados de volumen obtenidos para Fe, Co y Ni, y su comparación con otros cálculos<sup>53,54,55</sup> y con datos experimentales. Se observa que la correspondencia entre los valores es muy buena.

**Tabla II.8-1:** Momento magnético orbital y de espín en volumen, en unidades de  $\mu_B$

	$M_{espín}$			$M_{orbital}$		
	este trabajo	otros cálculos	experimental	este trabajo	otros cálculos	Experimenta I
<b>Fe(bcc)</b>		2.21 <sup>53</sup>			0.04 <sup>53</sup>	
	2.09	2.13 <sup>54</sup>	2.13 <sup>53</sup>	0.07	0.07 <sup>54</sup>	0.08 <sup>53</sup>
		2.16 <sup>55</sup>			0.05 <sup>55</sup>	
<b>Co(fcc)</b>	1.68	1.60 <sup>53</sup>	1.52 <sup>c, 53</sup>	0.085	0.12 <sup>53</sup>	0.14 <sup>c, 53</sup>
		1.57 <sup>55</sup>			0.08 <sup>55</sup>	
<b>Ni(fcc)</b>		0.61 <sup>53</sup>			0.07 <sup>53</sup>	
	0.63	0.60 <sup>54</sup>	0.57 <sup>53</sup>	0.042	0.047 <sup>54</sup>	0.05 <sup>53</sup>
		0.60 <sup>55</sup>			0.051 <sup>55</sup>	

También calculamos el aporte de la interacción espín-órbita a la anisotropía magnética en función del parámetro de interacción espín-órbita ( $\xi$ ). De acuerdo con la

<sup>c</sup>En estructura hcp.

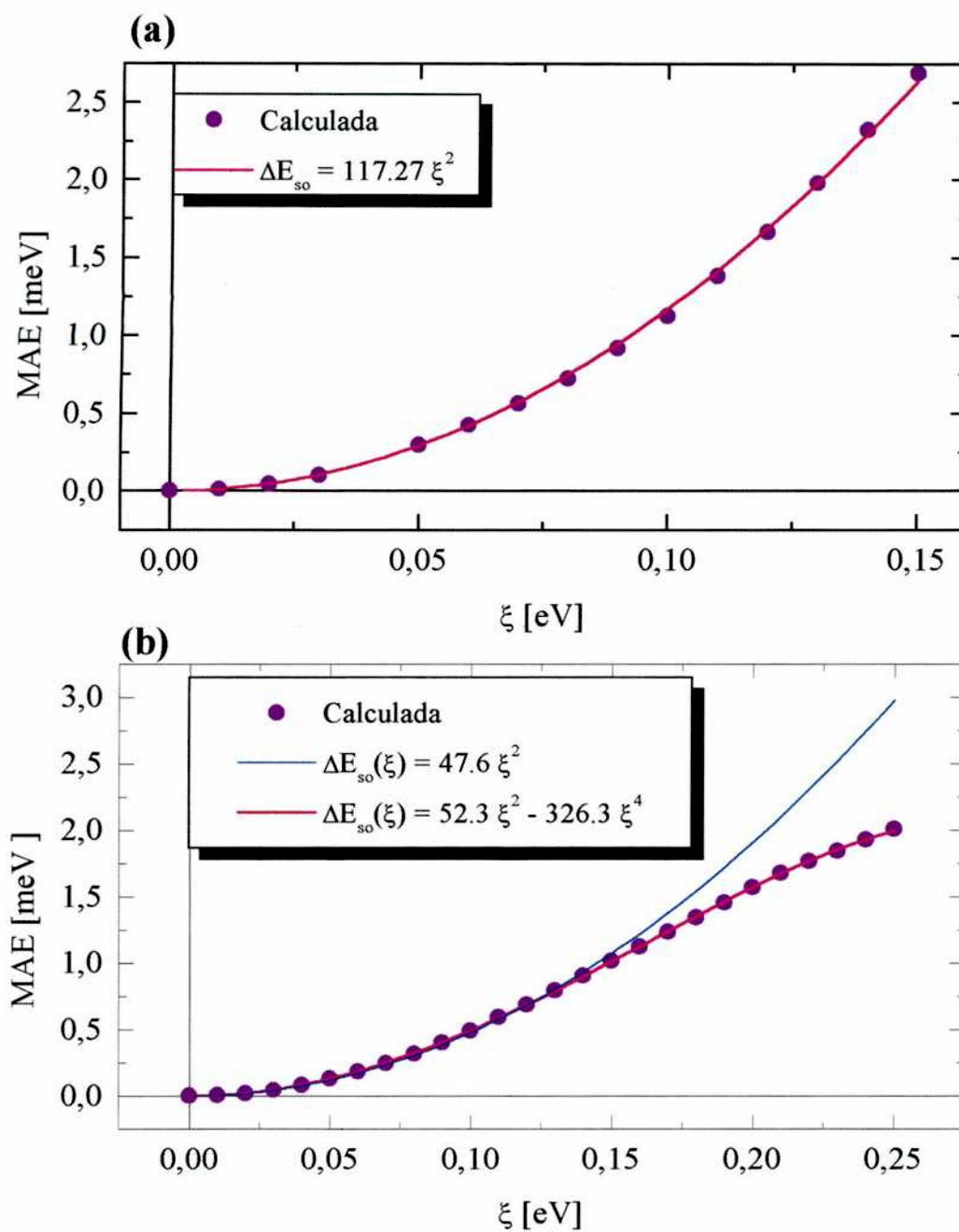
teoría de perturbaciones, esta dependencia debe ser cuadrática para superficies y películas delgadas, y el siguiente término que aparece es el de orden cuatro. Por otra parte, ha sido demostrado que el “Teorema de fuerzas” aplicado a este caso es correcto a segundo orden en  $\xi$  (ver 0). En la Figura II.8-1(a) puede verse la precisión con que nuestro cálculo cumple con dicho comportamiento para una monocapa de Fe-bcc(001).

En la Figura II.8-1(b) mostramos lo mismo para la monocapa de Rh. Los datos son bien ajustados por una función cuadrática para valores de  $\xi$  menores a 0.15 eV. La inclusión de un término de orden cuatro permite ajustar con precisión la curva para valores de hasta 0.25 eV. Los parámetros utilizados en este trabajo están siempre por debajo de ese valor (ver Tabla B.5-1).

A partir de consideraciones de simetría se deduce que el comportamiento de la energía de anisotropía magnética en función del ángulo azimutal ( $\theta$ ) debe ser de la forma [RGAS]

$$\Delta E(\theta) = \Delta E_{so} \cdot \cos^2(\theta) \quad (29.)$$

Dicha dependencia es la que se obtiene en nuestro cálculo, como puede verse en la Figura II.8-2(a) para una monocapa de Fe, y en la Figura II.8-2(b) para la monocapa de Rh.



**Figura II.8-1:** Energía de anisotropía magnética en función del parámetro de interacción espín-órbita para una monocapa de **(a)** Fe-bcc(001) y **(b)** Rh-bcc(001).

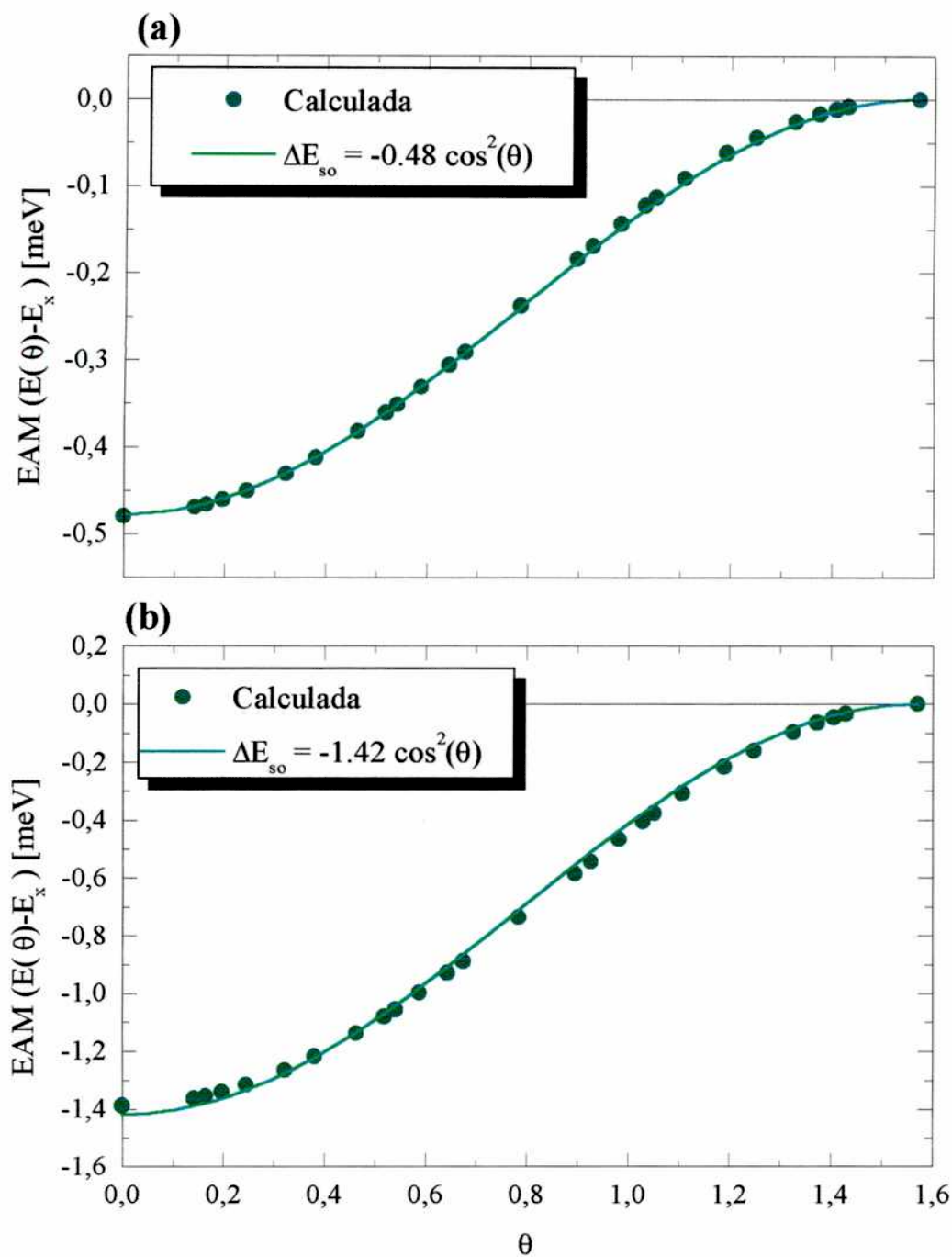


Figura II.8-2: Energía de anisotropía magnética en función del ángulo azimutal para una monocapa de (a) Fe-bcc(001) y (b) Rh-bcc(001).



## Capítulo III Películas delgadas de Fe, Co y Ni

En este capítulo mostramos un estudio sistemático de la anisotropía magnética para Fe, Co y Ni tanto en volumen como en películas delgadas, comparamos nuestros resultados con los existentes e interpretamos los resultados en función de la ruptura de degeneraciones en presencia de la interacción espín-órbita.

En la Tabla II.8-2 se muestran los valores obtenidos para la energía de anisotropía magnética para monocapas (001) de estos materiales. Los resultados coinciden cualitativamente con los de la literatura. Si bien se observa una gran dispersión en los mismos, todos los datos concuerdan en cuanto a la orientación. En la Tabla II.8-3 pueden verse los valores de  $m_{\text{espín}}$  y  $m_{\text{orbital}}$  para dichas monocapas y su comparación con los datos existentes en la literatura.

**Tabla II.8-2:** Energía de anisotropía magnética ( $\Delta E = E_z - E_x$ ) de monocapas de Fe, Co y Ni en unidades de meV.

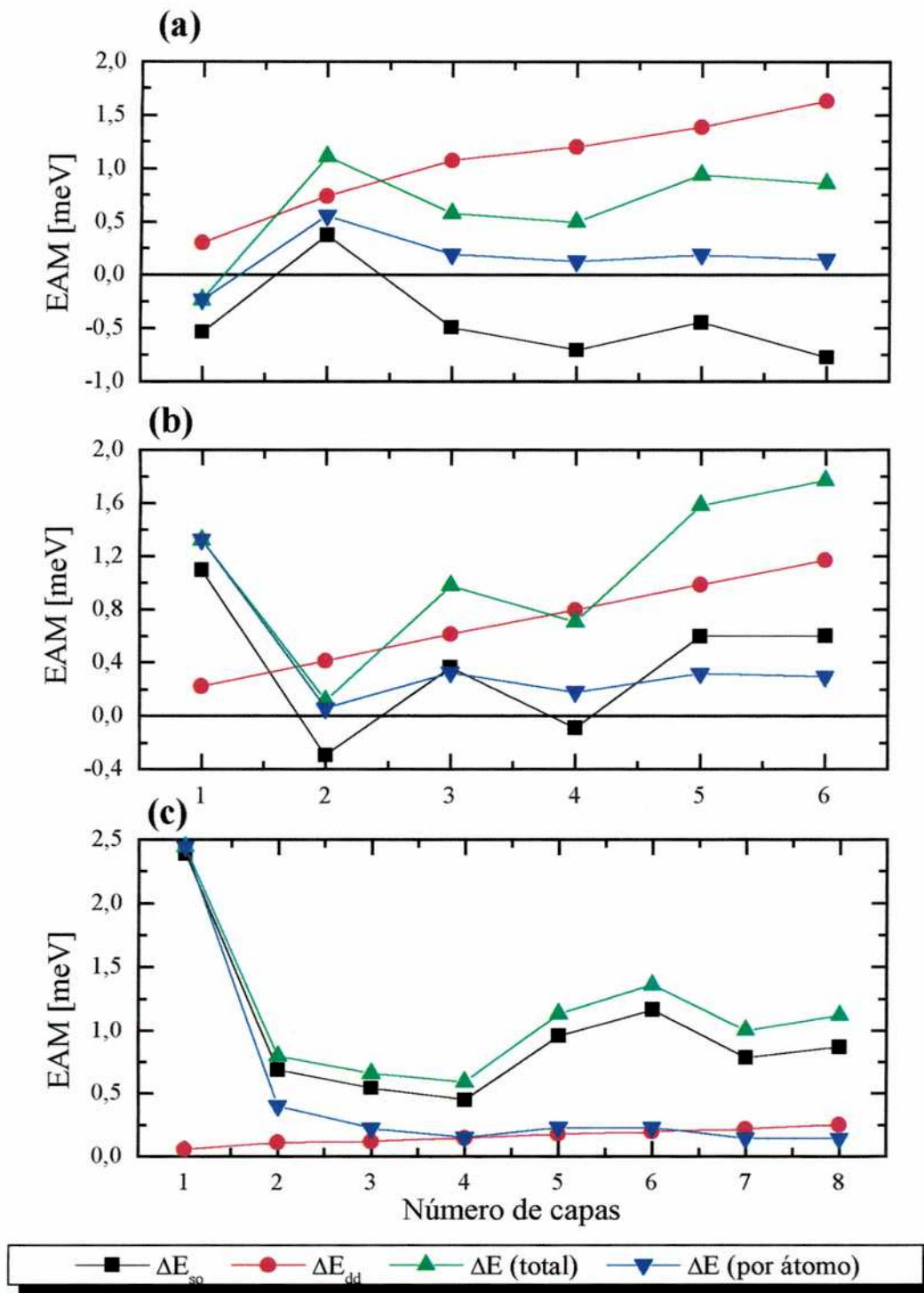
	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
<b>este trabajo</b>	-0.54	1.1	2.39
<b>Referencia 19</b>	-0.4		
<b>Referencia 20</b>	-0.6		
<b>Referencia 25</b>		1.35	
<b>Referencia 29</b>	-5.5	-3.37	0.4
<b>Referencia <sup>56</sup></b>	-0.47		0.1
<b>Referencia <sup>57</sup></b>		4.03	
<b>Referencia <sup>58</sup></b>	-2.17		

**Tabla II.8-3:** Momento magnético orbital y de espín de monocapas de Fe, Co y Ni en unidades de  $\mu_B$

		<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
<i>M<sub>orbital</sub></i>	este trabajo	0.075	0.12	0.04
	Referencia 20	0.125		
	Referencia <sup>59</sup>	0.094		
<i>M<sub>espín</sub></i>	este trabajo	3.03	2.08	1.02
	Referencia 20	3.15		
	Referencia 56	3.3		0.91
	Referencia 58	2.95		
	Referencia 59	3.05		

En la Figura II.8-3(a) pueden verse los distintos aportes (interacción espín-órbita e interacción magnetostática entre dipolos) a la energía de anisotropía magnética en función del número de capas para películas delgadas de Fe (bcc), así como también su suma total, y su valor por átomo. Se observa una transición de perpendicular a paralelo a la superficie en la orientación de los espines al pasar de 1 a 2 capas. Esta transición fue observada experimentalmente en películas ultradelgadas de Fe sobre Ag al pasar de 2 a 3 capas<sup>15,16,17</sup>. Además, nuestro resultado también coincide con el cálculo de Gay y Richter<sup>19</sup>, si bien en sus cálculos sólo incluyen películas con número impar de capas, es decir que lo único que pueden afirmar es que la transición se produce entre una y tres capas.

Se observa claramente el carácter extensivo de la interacción magnetostática entre dipolos, mientras que el aporte de la interacción espín-órbita es intensivo, y varía de una película delgada a otra en función del número de capas.



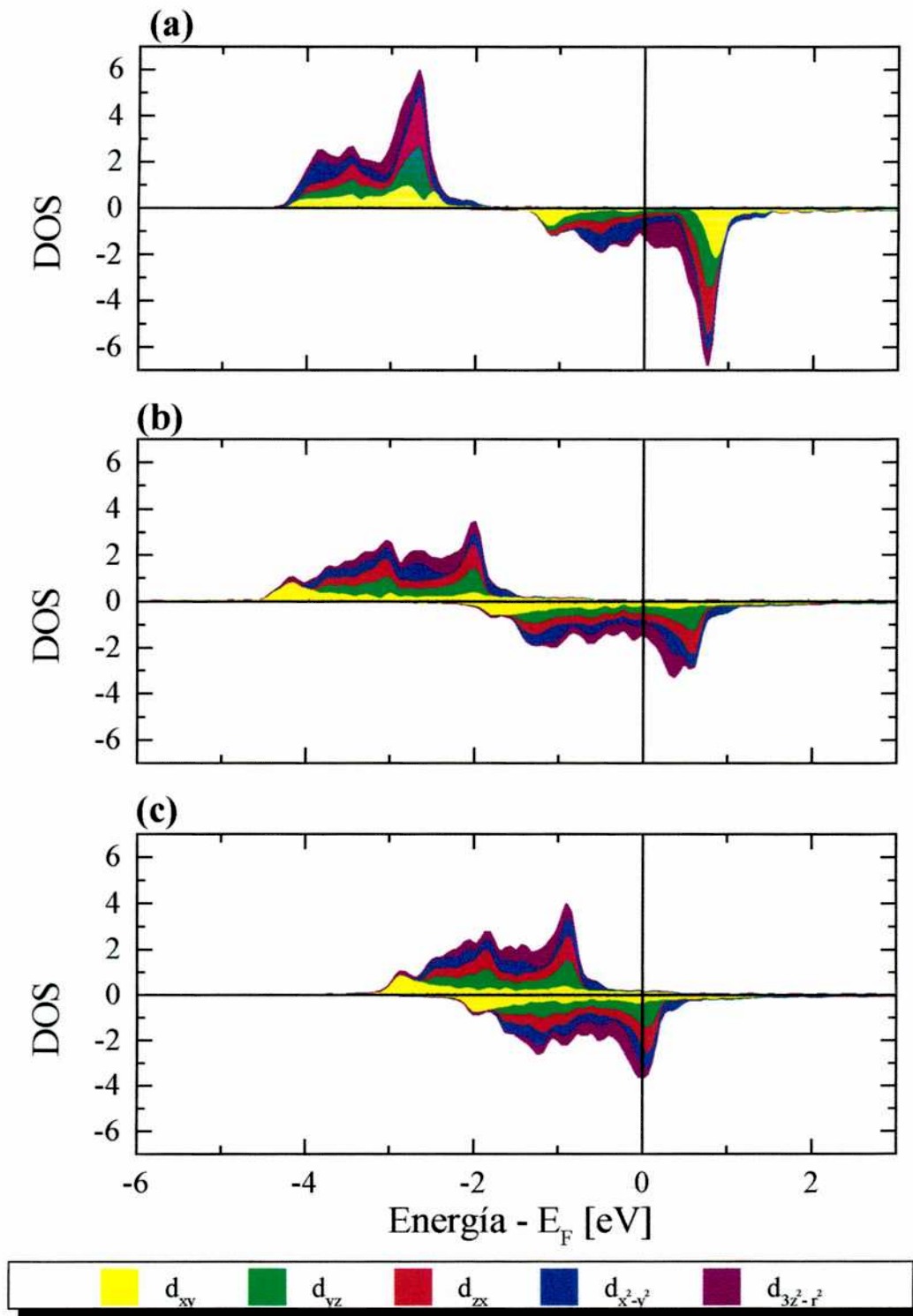
**Figura II.8-3:** Energía de anisotropía magnética en función del número de capas para películas ultra-delgadas de (a) Fe-bcc(001), (b) Co-fcc(001) y (c) Ni-fcc(001).  $\Delta E_{so}$  es la contribución de la interacción espín-órbita,  $\Delta E_{dd}$  es el aporte de la interacción magnetostática entre dipolos,  $\Delta E$ (total) es la suma de ambas contribuciones, y  $\Delta E$ (por átomo) es la anterior dividida por el número de átomos de la celda unidad.

En las Figura II.8-3(b) y (c) se observa lo mismo que en la Figura II.8-3(a) pero para capas delgadas de Co y Ni (fcc) crecidas en la dirección (001). En ambos casos puede verse que siempre se favorece la orientación de los espines paralela al plano. El resultado coincide cualitativamente con los experimentos, si bien no observamos la transición de paralelo a perpendicular que fue observada experimentalmente para el Ni<sup>60</sup>. Esto podría indicar que dicha transición se debe a una distorsión tetragonal del Ni crecido sobre Cu<sup>61,62</sup>.

### ***III.1 Correlación entre la energía de anisotropía magnética y la densidad de estados***

En un trabajo reciente, Guo<sup>61</sup>, al analizar la dependencia de la anisotropía magnética con la tensión e interdifusión en las interfaces NiCu, concluye que existe una dependencia entre la energía de anisotropía magnética y la simetría de las bandas  $d$  cercanas al nivel de Fermi. La explicación es la siguiente:

Haciendo un análisis dentro de la teoría de perturbaciones a segundo orden, los estados ocupados y desocupados en las cercanías del nivel de Fermi, que son acoplados por la interacción espín-órbita, son los más importantes para la determinación de la anisotropía magnética<sup>63</sup>. De los elementos de matriz,  $\langle d_{xy} | H_{so} | d_{x^2-y^2} \rangle$  y  $\langle d_{3z^2-r^2} | H_{so} | d_{yz(xz)} \rangle$  entre orbitales  $d$  del mismo espín son los más grandes<sup>63,57,64</sup>. El primero favorece la orientación perpendicular de los espines, mientras que el segundo favorece la orientación paralela (ver Apéndice A ). Por lo tanto, Guo<sup>61</sup> sugiere que la anisotropía perpendicular se da cuando hay un aporte importante de los orbitales  $xy$  y  $x^2-y^2$  en la zona cercana al nivel de Fermi, tal como sucede en los casos particulares que analiza.



**Figura III.1-1:** Densidad de estados de carácter d para una monocapa de (a) Fe-bcc(001), (b) Co-fcc(001) y (c) Ni-fcc(001)

Para analizar la generalidad de dicha afirmación, en la Figura III.1-1(a) mostramos el aporte de cada orbital d a la densidad de estados de la monocapa de Fe. Obsérvese que el principal aporte en el nivel de Fermi proviene de los orbitales de simetría  $zx$ ,  $yz$  y  $3z^2-r^2$ . Esta contribución debería favorecer, según Guo, la orientación de los espines en el plano, en contraposición con el resultado obtenido.

El mismo análisis puede realizarse sobre las monocapas de Co y Ni. El primero se muestra en la Figura III.1-1(b), en este caso también, el principal aporte en el nivel de Fermi proviene de los orbitales  $zx$ ,  $yz$  y  $3z^2-r^2$ , y la dirección favorecida es la paralela al plano.

En la Figura III.1-1(c) mostramos lo mismo para la monocapa de Ni-fcc(001), esta vez, el aporte de los orbitales  $xz$  y  $zx$  es mayor que del resto de los orbitales, pero no es claro qué dirección va a ser la favorecida de acuerdo con el análisis de Guo. En definitiva encontramos que, del análisis de qué tipo de orbitales son los predominantes en el nivel de Fermi no se puede inferir la orientación de los momentos magnéticos.

### ***III.2 Correlación entre la energía de anisotropía magnética y el diagrama de bandas***

Tal como mostramos en el apartado anterior, el análisis del carácter de la densidad de estados en el nivel de Fermi no brinda necesariamente información sobre la orientación de los momentos magnéticos. Con el objeto de entender qué características del diagrama de bandas favorecen una determinada orientación de los momentos magnéticos, en la Figura III.2-1 presentamos el diagrama de bandas de las monocapas de Fe, Co y Ni. Y en la Figura III.2-2 la contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética en función de la ocupación para los mismos sistemas.

Por razones de claridad analizamos primero el caso de la monocapa de Co. En la Figura III.2-1(b) mostramos el diagrama de bandas de la monocapa de Co para los espines orientados perpendicularmente al plano de la monocapa (según el eje  $z$ ) y paralelos a éste (según el eje  $x$ ). Puede verse que ambos son muy similares, excepto en algunas zonas donde la ruptura de degeneraciones depende de la orientación del eje de cuantización de espín.

En el diagrama de bandas el efecto de la interacción espín-órbita se manifiesta principalmente por la ruptura de degeneraciones en algunos puntos de la Zona de Brillouin. Para investigar como se reflejan estas rupturas de degeneraciones en la energía de anisotropía magnética, calculamos esta última en función de la ocupación electrónica (Figura III.2-2). Comparando la Figura III.2-2(b) y la Figura III.2-1(b), vemos que, por ejemplo, para un llenado de aproximadamente 8.3 electrones, el nivel de Fermi coincide con la energía en la que se produce una ruptura de degeneración sólo si el eje de cuantización de espín es perpendicular a la superficie. En este caso, la energía de anisotropía magnética es negativa (favorece la orientación perpendicular –según  $z$ - de los espines) y tiene módulo máximo. Mientras que para un llenado apenas inferior a 9.0 electrones se producen rupturas de degeneraciones cuando el eje de cuantización de espín es paralelo a la superficie y la contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética es positiva. Este análisis coincide con las predicciones de Lessard *et al.*<sup>56</sup>.

Procedemos ahora con el mismo análisis para las monocapas de los otros dos materiales. En la Figura III.2-1(a) y (c) se observa el diagrama de bandas para una monocapa de Fe-bcc(001). No aparecen rupturas de simetrías dependientes de la orientación del espín en la zona cercana al nivel de Fermi y por lo tanto no se podría determinar por simple inspección el signo de la energía de anisotropía magnética debida

a la interacción espín-órbita. Esto es coincidente con el pequeño valor obtenido para la anisotropía magnética en este sistema.

No obstante esto, en la Figura III.2-2(a) se observa un cambio de signo y un aumento abrupto en la energía de anisotropía magnética para una ocupación de entre 8,5 y 9 electrones por átomo. Esto es coincidente con la ruptura de degeneración que se observa en el diagrama de bandas 0,5 eV por encima del nivel de Fermi..

En el Ni, ( Figura III.2-1(c)) la ruptura de degeneraciones que se produce justo debajo del nivel de Fermi, cerca del punto X, parece ser la responsable del valor que toma la energía de anisotropía magnética de este material, como puede observarse en la Figura III.2-2(c).

Del análisis realizado hasta aquí se desprende que no hay correlación entre la energía de anisotropía magnética y las simetrías de las bandas  $d$  que más aportan a la densidad de estados en el nivel de Fermi, y que la energía de anisotropía magnética parece estar determinada, al menos para los tres casos mostrados, por las rupturas de degeneraciones que se producen en el nivel de Fermi y que dependen de la orientación del espín. En el capítulo siguiente veremos que dicha conclusión no puede ser generalizada, y que el efecto de la interacción espín-órbita en las bandas de valencia que están debajo del nivel de Fermi juegan un rol importante en la determinación del signo de la energía de anisotropía magnética.



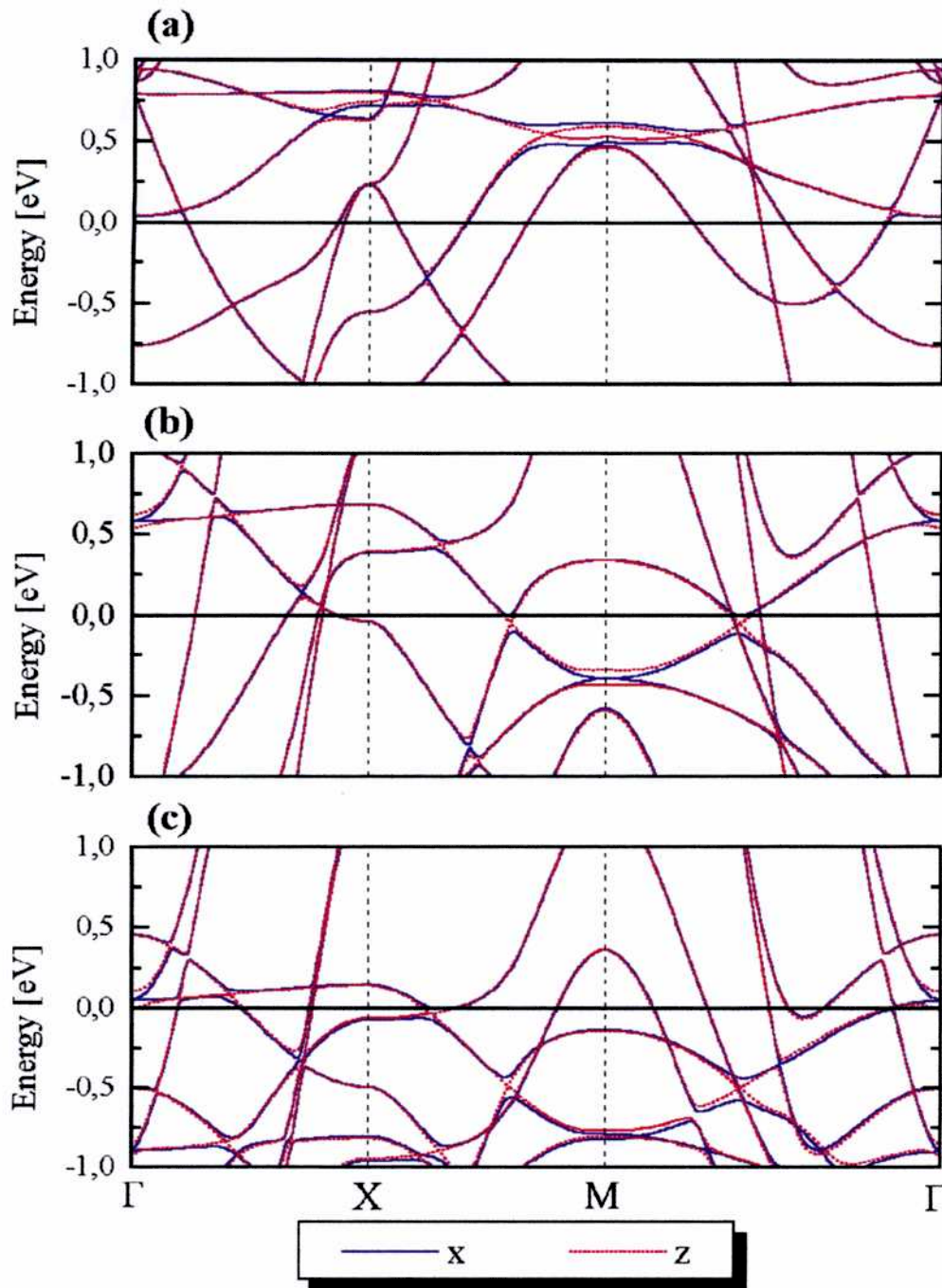
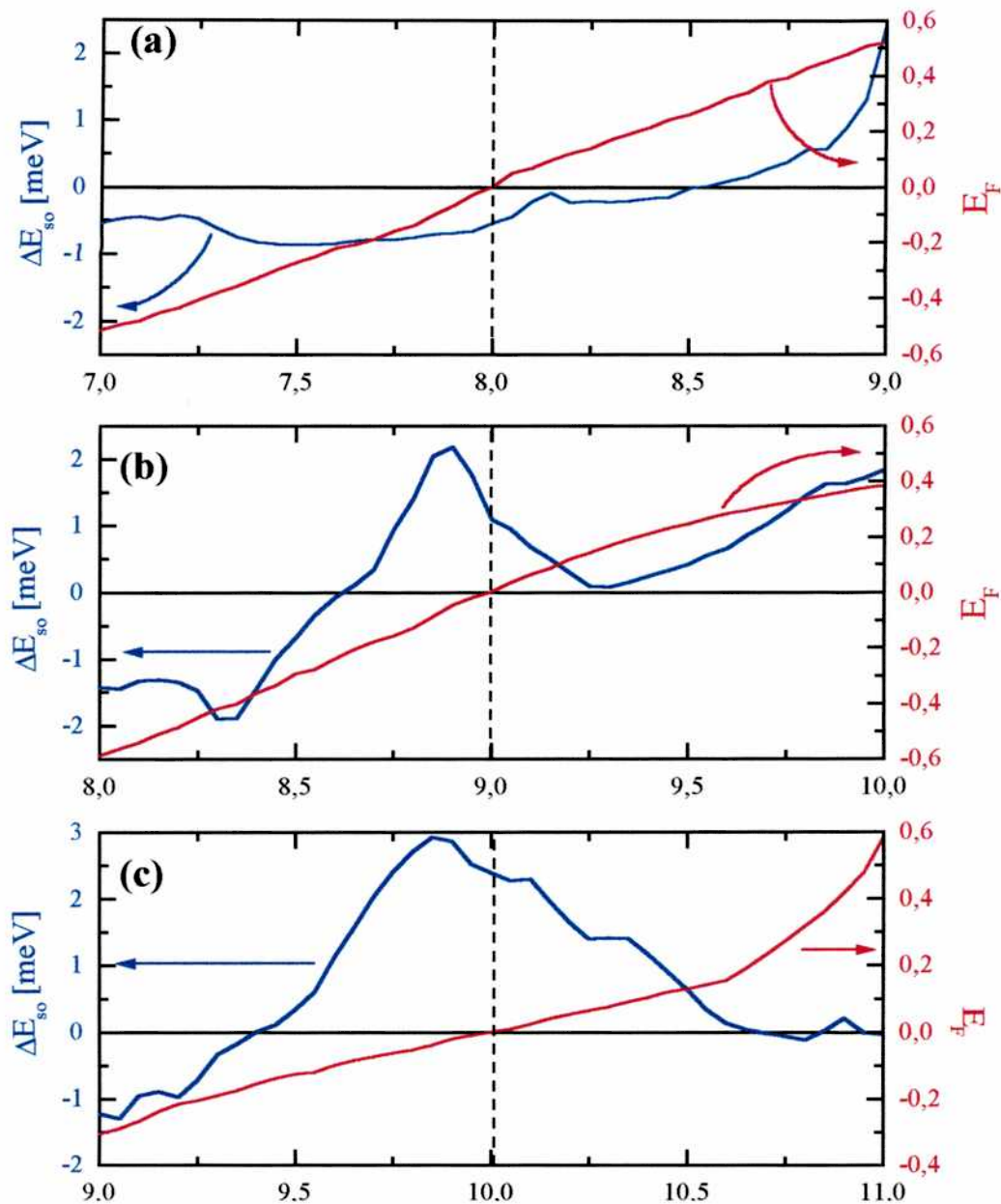


Figura III.2-1: Diagrama de bandas de una monocapa de (a) Fe-bcc(001), (b) Co-fcc(001) y (c) Ni-fcc(001).



**Figura III.2-2:** Energía de anisotropía magnética (izquierda) en función de la ocupación electrónica para una monocapa de (a) Fe-bcc(001), (b) Co-fcc(001) y (c) Ni-fcc(001). A fin de facilitar el análisis comparativo con la **Figura III.2-1**, en rojo mostramos la energía de Fermi correspondiente a cada ocupación (derecha) en ausencia de la interacción espín-órbita.

## Capítulo IV Monocapas de metales de transición 4d

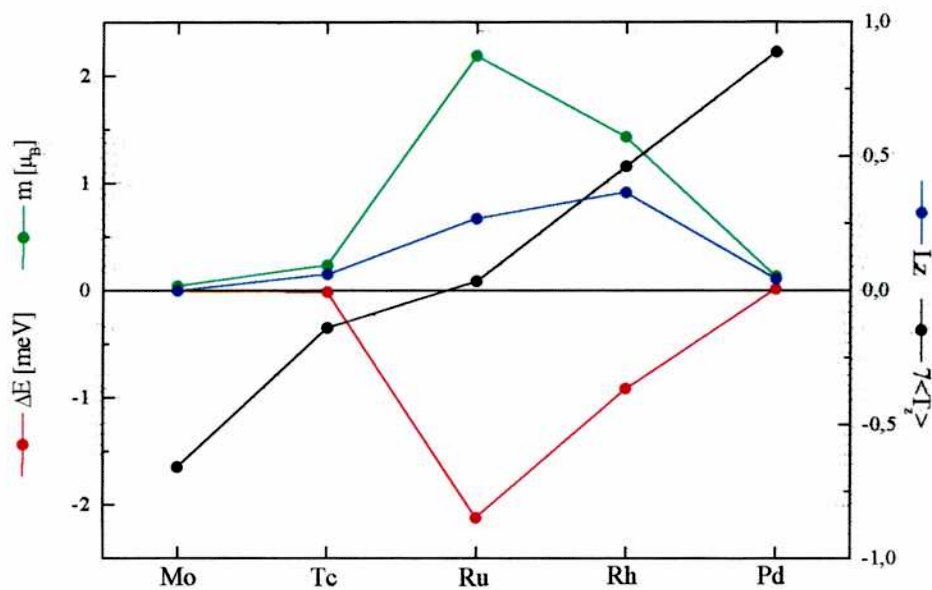
En este capítulo calculamos las propiedades electrónicas y magnéticas de monocapas de metales de transición 4d (Mo, Tc, Ru, Rh y Pd) aisladas y crecidas sobre  $Fe-bcc(001)$  y  $Co-fcc(001)$ , y analizamos el efecto de la interacción espín-órbita. Estos materiales, que no presentan magnetización espontánea en volumen, desarrollan momentos magnéticos cuando son crecidos como monocapas sobre diferentes sustratos, tales como grafito, Au o Fe<sup>65,66,67,68,69,70,71,72</sup>. Hasta donde sabemos, no hay en la literatura, ningún estudio sistemático de la energía de anisotropía magnética en monocapas de metales de transición 4d, aisladas o depositadas sobre algún sustrato.

### IV.1 Monocapas aisladas

En la Figura IV.1-1 mostramos la energía de anisotropía magnética para las monocapas aisladas de metales de transición 4d con el parámetro de red del  $Fe-bcc(001)$ . Puede verse que la energía de anisotropía magnética es muy pequeña para Mo, Tc y Pd. Para Ru y Rh la orientación perpendicular de los momentos magnéticos es energéticamente favorable.

En la misma figura mostramos también el momento magnético orbital ( $L_z$ ) y de espín ( $m$ ), y el valor medio del operador dipolar magnético de espín ( $\langle T_z \rangle$ ) de los mismos sistemas con el fin de ver si existe una correlación entre estas propiedades electrónicas y la orientación de los momentos magnéticos. De la observación de la Figura IV.1-1 surge que el momento magnético de espín y el aporte de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética son proporcionales en este caso. A partir de esta figura puede inferirse tal proporcionalidad sólo entre módulos, ya que no tenemos definido el signo del momento magnético de espín.

Otro tanto puede decirse respecto al momento magnético orbital, dado que los momentos magnéticos más grandes tienen asociada una energía de anisotropía magnética mayor, si bien no es tan clara la proporcionalidad. Por ejemplo, el momento de la monocapa de Rh es mayor que el de la monocapa de Ru, esta relación se invierte en la energía de anisotropía magnética.



**Figura IV.1-1:** Contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética [meV], momento magnético de espín [ $\mu_B$ ] (eje izquierdo), momento magnético orbital [ $\mu_B$ ] y  $7\langle T_z \rangle$  [ $\mu_B$ ] (eje derecho) para las monocapas aisladas de los metales de transición 4d.

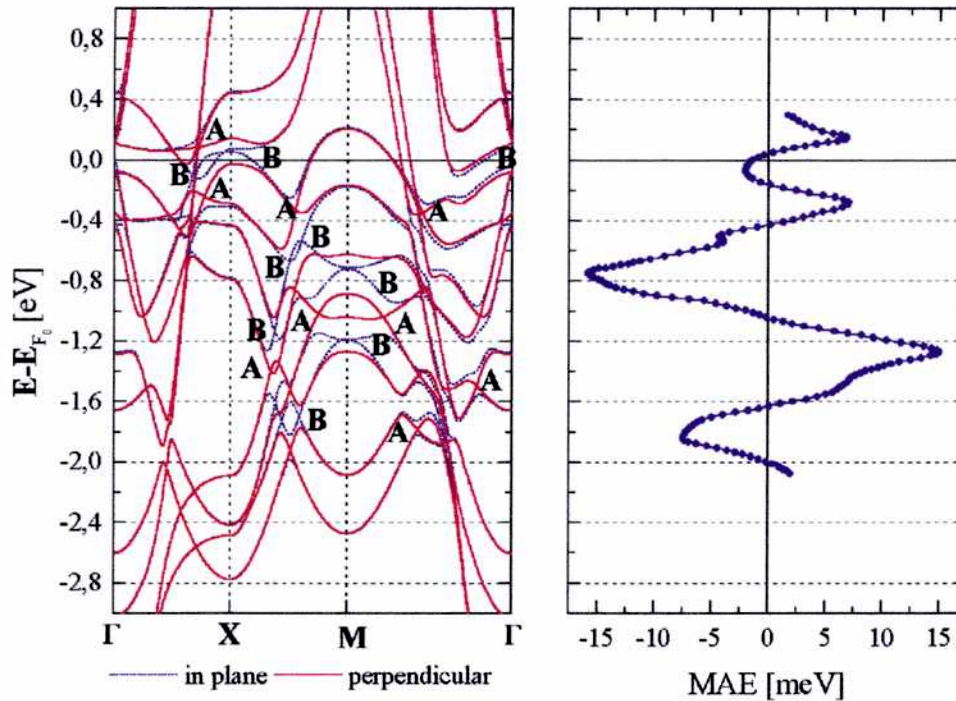
Recientemente han surgido algunas discusiones<sup>73,74,75</sup> en cuanto a la relación existente entre la orientación de los momentos magnéticos y el valor medio del operador dipolar magnético de espín,  $\langle T_z \rangle$ , dado que este último es una medida de la anisotropía en la densidad de espín. De la Figura IV.1-1 es evidente que, de acuerdo con nuestros cálculos, dicha relación no existe.

Continuando con lo hecho en el apartado III.2 con el fin de encontrar una relación general entre el diagrama de bandas y la energía de anisotropía magnética, vamos a hacer el mismo tipo de análisis para las monocapas de Ru y Rh. En el caso de Mo, Tc y Pd, no se llega a conclusiones claras; la energía de anisotropía magnética es muy pequeña y no hay ruptura de degeneraciones en las cercanías del nivel de Fermi.

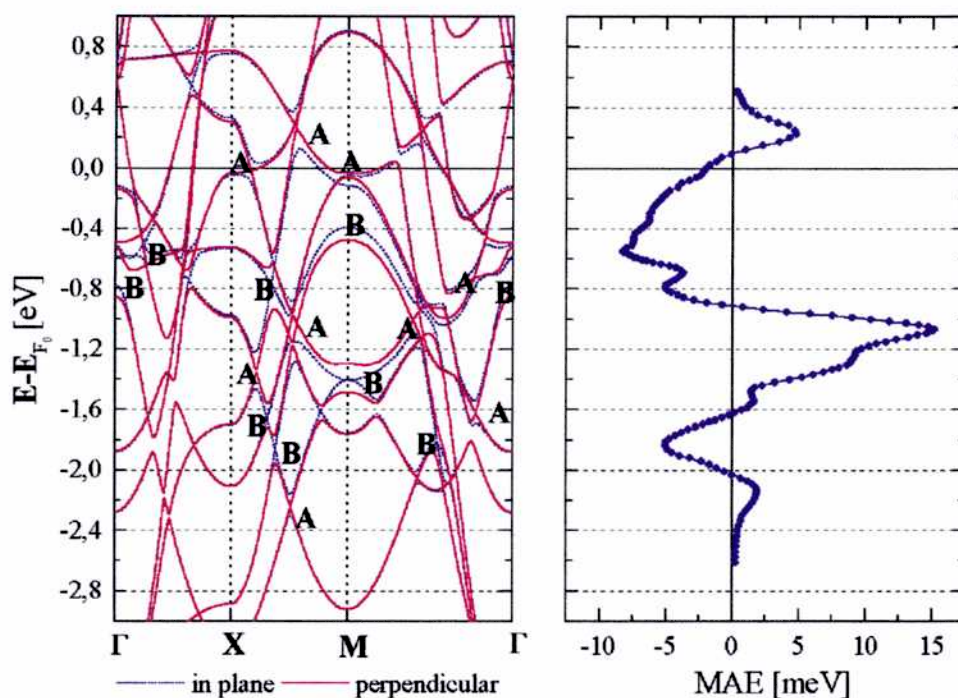
Para el Rh, las rupturas de degeneraciones cerca del nivel de Fermi se producen cuando los momentos magnéticos se orientan perpendicularmente a la superficie, como muestra la Figura IV.1-2. De acuerdo con el trabajo de Lessard *et al*<sup>56</sup> esto favorece la orientación perpendicular de los momentos magnéticos, coincidiendo con nuestro resultado. No obstante, en el caso del Ru ocurre lo contrario. Mientras la ruptura de degeneraciones cerca del nivel de Fermi se produce cuando los momentos magnéticos se orientan paralelos a la superficie, obtenemos un valor negativo para la energía de anisotropía magnética. Esto implica que la orientación perpendicular a la superficie es energéticamente favorable.

Una explicación posible para el comportamiento de la monocapa de Ru es que las diferencias de energía provenientes de los detalles del diagrama de bandas debajo del nivel de Fermi, para diferentes orientaciones del espín, no se cancelan. Al integrar estas diferencias se obtiene una contribución neta que supera a la producida por las rupturas de degeneraciones cercanas al nivel de Fermi. Esto puede verse claramente en la Figura IV.1-3, donde graficamos la energía de anisotropía magnética en función de la energía (derecha) para una monocapa de Ru(001) junto al correspondiente diagrama de bandas (izquierda). Las rupturas de degeneraciones justo sobre el nivel de Fermi (cerca de los puntos X y M) y los desplazamientos de bandas en  $\Gamma$  (etiquetados como A) favorecen la orientación de los momentos magnéticos paralelos a la monocapa. Sin embargo, su efecto es disminuir la anisotropía perpendicular debida a las rupturas de

degeneraciones que se producen entre 0.8 y 0.4 eV por debajo del nivel de Fermi (etiquetados como **B**), que son los que determinan la anisotropía magnética en este sistema.



**Figura IV.1-2:** Diagrama de bandas de la monocapa de Rh(001) con el eje de cuantización de espín paralelo y perpendicular a la superficie (izquierda) y la energía de anisotropía magnética como función de la posición del nivel de Fermi (o lo que es lo mismo, la ocupación). A indica aperturas de gaps que favorecen la orientación paralela de los momentos magnéticos mientras que B indica aperturas de gaps que favorecen la orientación perpendicular. Sólo algunos de los gaps están señalados. Se tomó como cero de energías el nivel de Fermi correspondiente a la monocapa cuando no se incluye el término de interacción espín-órbita.



**Figura IV.1-3:** Igual que la **Figura IV.1-2** para una monocapa de Ru(001).

El caso de la monocapa de Rh(001) (**Figura IV.1-2**), las rupturas de degeneraciones en el nivel de Fermi (**B**) favorecen la orientación de los momentos magnéticos perpendicular a la monocapa. Su efecto es lo suficientemente grande como para superar la contribución de las rupturas de degeneraciones que se producen entre 0.4 y 0.2 eV por debajo del nivel de Fermi (**A**), que favorecen la orientación paralela a la monocapa de los momentos magnéticos.

### ***IV.2 Monocapas 4d depositadas sobre una película ultra-delgada de Fe-bcc(001)***

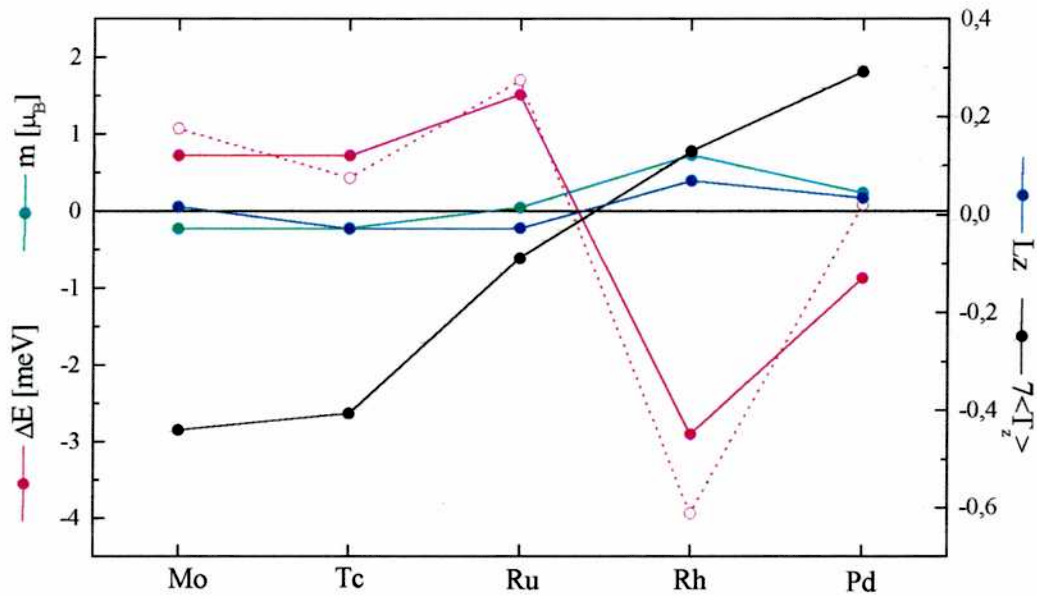
Como se hace comúnmente, para simular el crecimiento epitaxial de los metales de transición 4d sobre hierro, nuestros cálculos son hechos para las películas ultra-delgadas X/5Fe/X (X= Mo, Tc, Ru, Rh y Pd). Esta aproximación tiene sus limitaciones, dado que en el crecimiento sobre un sustrato de Fe, el propio sustrato

determina el nivel de Fermi y, por otro lado, al penetrar profundamente debajo de la superficie, la orientación de los espines debería ser la del Fe en volumen, por lo tanto, debería, en principio, tenerse en cuenta algún tipo de no colinealidad. Consideramos una relajación perpendicular de las monocapas adsorbidas, de forma tal que, en el plano, tienen el parámetro de red del Fe, pero el volumen por átomo corresponde a la densidad del metal de transición 4d en volumen. Esto da un cociente  $c/a$  de entre 1,15 y 1,2 para los casos considerados.

Los resultados obtenidos para la energía de anisotropía magnética, los momentos magnéticos, orbital y de espín, y el valor medio del momento dipolar de la densidad de espín pueden verse en la Figura IV.3-1. En los casos de Mo y Tc, que se acoplan antiferromagnéticamente al substrato de Fe, la orientación paralela de los momentos magnéticos es energéticamente favorable. Rh y Pd muestran el comportamiento opuesto, se acoplan ferromagnéticamente al Fe y el estado fundamental corresponde a la orientación de los espines perpendiculares a la superficie. El Ru presenta un momento magnético muy pequeño que se acopla ferromagnéticamente al Fe y una energía de anisotropía magnética bastante grande favoreciendo la orientación paralela. El efecto de la hibridación entre las bandas del Fe y el Ru produce modificaciones tales en la estructura de bandas que dan lugar a un cambio de signo de la energía de anisotropía magnética respecto de la monocapa de Ru aislada.

Para analizar más en detalle el efecto del substrato, también realizamos los cálculos sin incluir la interacción espín-órbita en los átomos de Fe (línea punteada). El efecto de tener en cuenta la interacción espín-órbita en el Fe no es despreciable, pero los resultados no cambian cualitativamente, excepto en el caso del Pd, donde la energía de anisotropía magnética prácticamente desaparece cuando se elimina la interacción espín-órbita en el substrato.





**Figura IV.2-1:** Contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética [meV], momento magnético de espín [ $\mu_B$ ] (eje izquierdo), momento magnético orbital y  $\langle T_z \rangle$  (eje derecho) para los metales de transición 4d crecidos sobre Fe-bcc(001).

Comparando la Figura IV.2-1 con la Figura IV.1-1, el efecto del sustrato puede describirse como sigue. En el Mo y el Tc, la hibridación con el sustrato es la responsable de la aparición de la energía de anisotropía magnética. En Ru, esta hibridación cambia la orientación de los momentos magnéticos de éste material de perpendicular a paralela a la superficie. En Pd, no sólo la hibridación, sino que también la interacción espín-órbita de los átomos de Fe es responsable de la anisotropía magnética.

Hasta aquí sólo nos hemos ocupado de la interacción espín-órbita. Cuando la energía magnetostática entre dipolos es tenida en cuenta (ver Tabla IV.2-1) únicamente el Rh mantiene la orientación perpendicular de los momentos magnéticos, pues la contribución de la interacción espín-órbita en Pd no es lo suficientemente grande como para superar al aporte de la interacción magnetostática entre dipolos.

**Tabla IV.2-1:** Energía de anisotropía magnética de las películas X/5Fe/X (X = Mo, Tc, Ru, Rh y Pd)

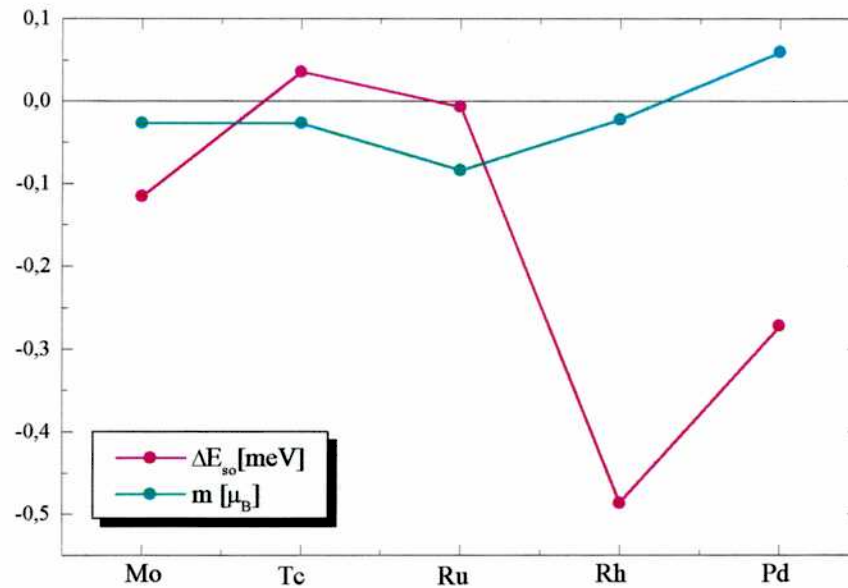
	$\Delta E_{so}$	$\Delta E_{dd}$	$E_{AM}$
<b>Mo</b>	0,72	1,18	1,90
<b>Tc</b>	0,72	1,33	2,05
<b>Ru</b>	1,51	1,04	2,55
<b>Rh</b>	-2,90	2,01	-0,89
<b>Pd</b>	-0,87	1,06	0,19

### *IV.3 Monocapas 4d depositadas sobre una película ultra-delgada de Co-fcc(001)*

Finalmente, y para poder comparar el efecto de distintos sustratos sobre la anisotropía magnética de monocapas de metales de transición 4d, estudiamos las propiedades de estas monocapas crecidas sobre Co-fcc(001). De manera similar a lo hecho con el Fe, el cálculo se realiza considerando películas ultra-delgadas X/5Co/X (X = Mo, Tc, Ru, Rh, Pd). Se simula el crecimiento epitaxial suponiendo que el metal 4d adquiere, en el plano, el parámetro de red del Co, y se considera una distorsión perpendicular tal que el volumen por átomo es el del metal 4d en volumen.

En la Figura IV.3-1 se puede ver la energía de anisotropía magnética y el momento magnético de espín del metal 4d en estos sistemas. No mostramos el momento magnético orbital pues los valores son muy pequeños en todos los casos ( $\approx 10^{-3} \mu_B$ ). Obsérvese que, tanto para la energía de anisotropía magnética como para el momento magnético de espín los valores obtenidos son mucho menores que en el caso del Fe. Esto tiene dos orígenes, por un lado el parámetro de red del Co en el plano es menor que en el caso del Fe, los átomos 4d están más cerca entre sí, por lo tanto el ancho de banda

es mayor y disminuye el momento magnético. Por otra parte, las bandas del Co son mas anchas que las del Fe, y su momento magnético menor, como consecuencia, el efecto de la hibridación también disminuye. Y lo mismo sucede con la energía de anisotropía magnética.



**Figura IV.3-1:** Contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética [meV] y momento magnético de espín [ $\mu_B$ ] para los metales de transición 4d crecidos sobre Co-fcc(001).

En cuanto al acoplamiento magnético, obsérvese que sólo el Pd se acopla ferromagnéticamente con el Co, mientras que los demás se acoplan antiferromagnéticamente. En estas estructuras no se observa la correlación entre el acoplamiento magnético y la energía de anisotropía magnética que si aparecía con el Fe como sustrato. Tampoco se observa proporcionalidad alguna entre el momento magnético de espín y la energía de anisotropía magnética.

En resumen, hasta aquí hemos intentado relacionar la energía de anisotropía magnética con distintas propiedades electrónicas de los sistemas estudiados. Si bien

aparecen ciertas correlaciones para algunos sistemas, dichas correlaciones parecen ser casuales y no pueden generalizarse.

## Capítulo V Defectos extendidos y escalones en monocapas de Fe y Co

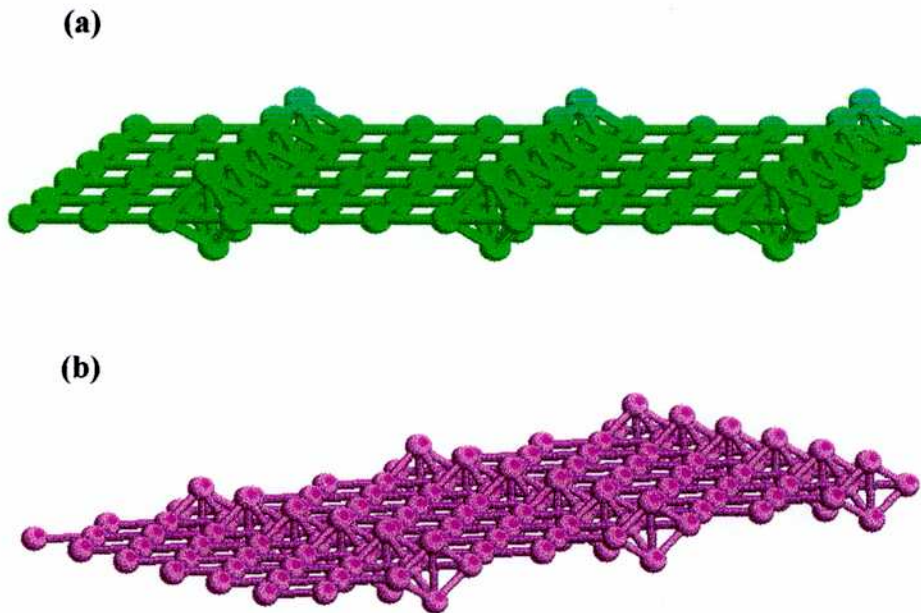
Los materiales crecidos por MBE, de gran pureza y con interfaces y superficies de muy alta calidad, son de gran interés académico, pero a la hora de crecer materiales para su utilización tecnológica resulta bastante caro e ineficiente. Por otra parte, sistemas más eficientes para la producción dan como resultado superficies e interfaces plagadas de defectos, con orientaciones que no coinciden exactamente con planos de alta simetría del cristal [RGA6].

Resulta entonces interesante encarar el estudio del efecto de defectos en la superficie sobre la posible orientación de los momentos magnéticos. Además, la pérdida de simetría en el plano produce el surgimiento de anisotropías dentro del mismo.

Como ya comentamos antes, el cálculo de la anisotropía magnética es muy costoso. Elegimos entonces estudiar defectos ordenados, de forma tal que el número de átomos por celda no crezca demasiado (no más de unos 14 átomos, 42 si se tienen en cuenta también los orbitales  $s'$ ), y por el mismo motivo simulamos la superficie considerando tan sólo una monocapa del material. Las conclusiones a las que arribemos estarán, entonces, limitadas por estas aproximaciones.

### ***V.1 Defectos extendidos:***

Los defectos que estudiamos consisten en líneas de átomos depositadas simétricamente, a ambos lados de una monocapa del material correspondiente. En la Figura V.1-1 mostramos un gráfico de estas estructuras.



**Figura V.1-1:** Líneas de Fe depositadas en una monocapa de Fe-bcc(001) en la dirección (a) (100) y (b) (110). Téngase en cuenta que en el caso del Co, dado que su estructura es fcc, se intercambian los índices y cambia la distancia vertical (referida a la distancia a primeros vecinos del volumen) entre el defecto y la monocapa en un factor  $\sqrt{2}$ .

En los únicos dos trabajos que aparecen en la literatura reciente sobre este tema, los autores calculan la energía de anisotropía magnética en cadenas unidimensionales de metales de transición 3d<sup>76,77</sup>. Druznic *et al.* encuentran que, para la ocupación electrónica correspondiente al Fe, los espines se orientan paralelamente a la cadena, mientras que para la ocupación del Co encuentran una orientación perpendicular a la misma<sup>[RGA7]</sup>.

En la Figura V.1-2 se observa la energía de anisotropía magnética por átomo para el caso del Fe en función de la separación entre los defectos cuando éstos son crecidos en la dirección (100). Antes de iniciar el análisis de los resultados, nos detendremos un momento para explicar que muestra esta figura, y todas las demás de este capítulo. Las direcciones mostradas en la etiqueta de la figura son

✓ **x** : En el plano, paralela a las cadenas.

- ✓ **y**: En el plano, perpendicular a las cadenas.
- ✓ **z**: Perpendicular a la monocapa (001).

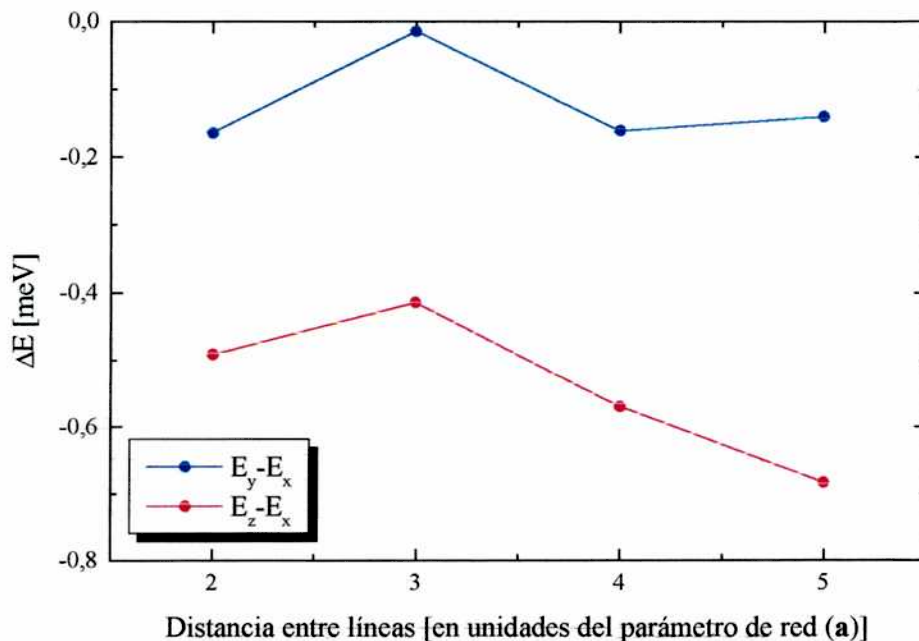
Los puntos azules ( $E_y - E_x$ ) son la diferencia en la energía de banda entre tener el eje de cuantización de espín apuntando en la dirección **y** y tenerlo en la dirección **x**. Es decir que si los puntos azules están por debajo del eje de las abscisas, la orientación preferida entre ambas es la perpendicular a los defectos, mientras que si están por encima del eje la orientación favorable es paralela a los mismos.

De la misma forma, los puntos rojos ( $E_z - E_x$ ) muestran la diferencia entre energías de banda con los ejes de cuantización perpendiculares (**z**) y paralelos (**x**) a la superficie. Es decir que si los puntos rojos están por debajo del eje de las abscisas, la orientación preferida entre ambas es la perpendicular a la monocapa, mientras que si están por encima del eje la orientación favorable es paralela tanto a la monocapa como a los defectos. La determinación de la orientación espontánea de los espines es trivial. El que esté mas abajo entre los puntos rojos, los azules y el eje de las abscisas indica que la orientación espontánea es perpendicular a la monocapa, paralela a la monocapa y perpendicular a los defectos, o paralela a la monocapa y los defectos, respectivamente.

Entonces, en la Figura V.1-2 se observa que al incluir los defectos la orientación espontánea de los momentos magnéticos sigue siendo la perpendicular, tal como se obtendría en el caso de la monocapa sin defectos. La presencia de los defectos lineales adsorbidos sobre la monocapa produce una ruptura de la simetría cuadrada original, dando lugar a la aparición de anisotropía magnética en el plano. Esta favorece la orientación de los momentos magnéticos perpendicular a las cadenas. Este efecto podría ser medido experimentalmente mediante la aplicación de un campo paralelo a la superficie, a partir de los diferentes ciclos de histéresis que se obtienen cuando dicho

campo se orienta paralelo o perpendicular a los defectos. La principal dificultad experimental reside en lograr crecer dichos defectos.

En la Figura V.1-3 se muestra lo mismo que en la Figura V.1-2 pero para el caso en que los defectos son crecidos en la dirección (110). Nuevamente, la orientación favorable de los espines es la perpendicular a la monocapa. Pero, en este caso la anisotropía magnética dentro del plano favorece la orientación de los espines en la dirección paralela a los defectos. La comparación entre este resultado y el de la Figura V.1-2 muestra que la orientación de los espines en el plano de la monocapa depende de la orientación relativa entre la cadena y el sustrato. En el límite, para defectos muy separados, la energía de anisotropía magnética por átomo debería tender a cero en el plano, y al valor de la monocapa en la perpendicular.



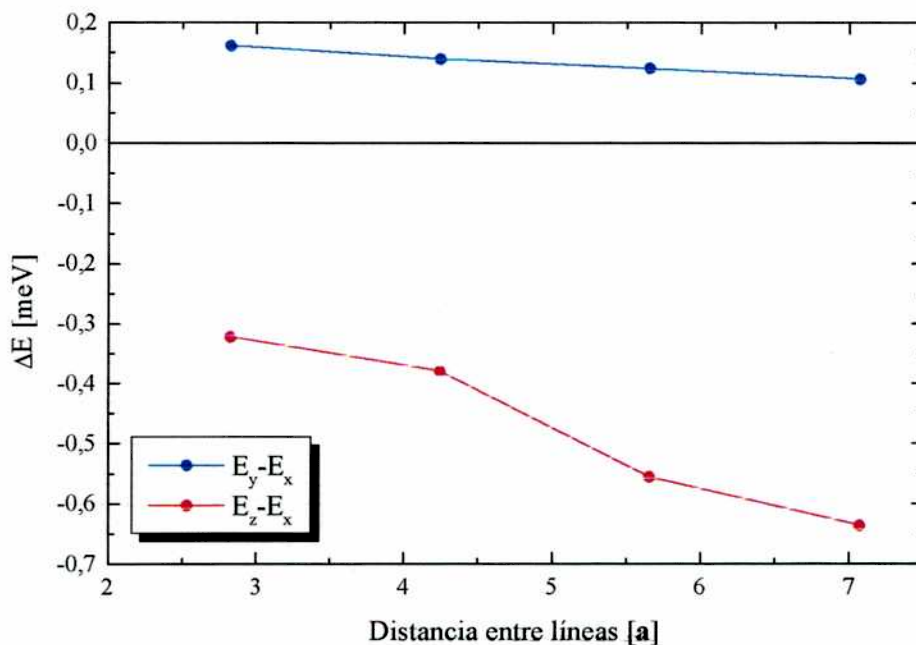
**Figura V.1-2:** Energía de anisotropía magnética por átomo para defectos lineales de Fe en la dirección (100), x indica la dirección paralela a los defectos, y la perpendicular a las mismas, paralela al plano de la monocapa y z la perpendicular a la monocapa.

El caso del Co es aún más interesante ya que la orientación favorecida en la monocapa es paralela al plano, por lo tanto, la anisotropía magnética en el mismo

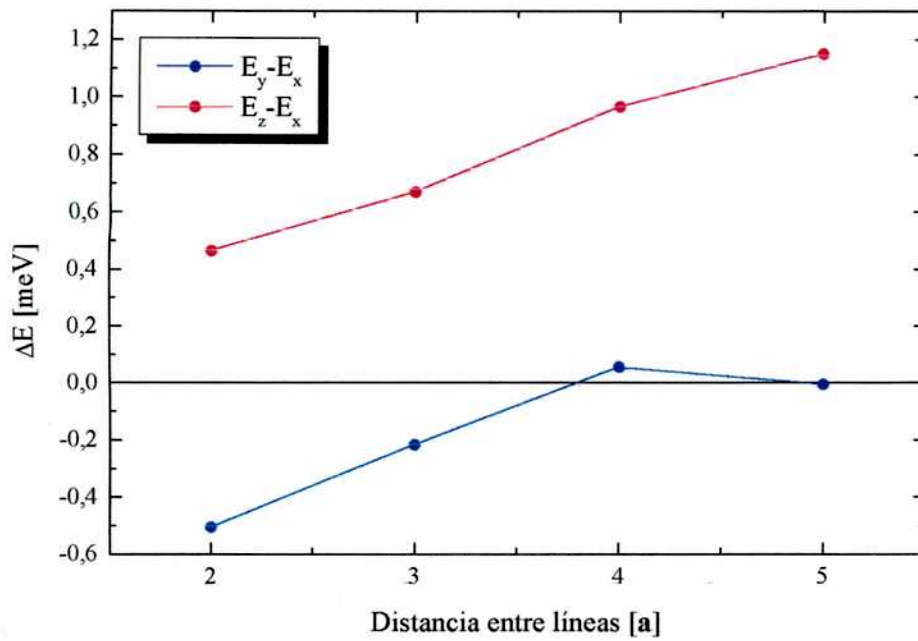


determinará la orientación espontánea de los espines en presencia de este tipo de defectos.

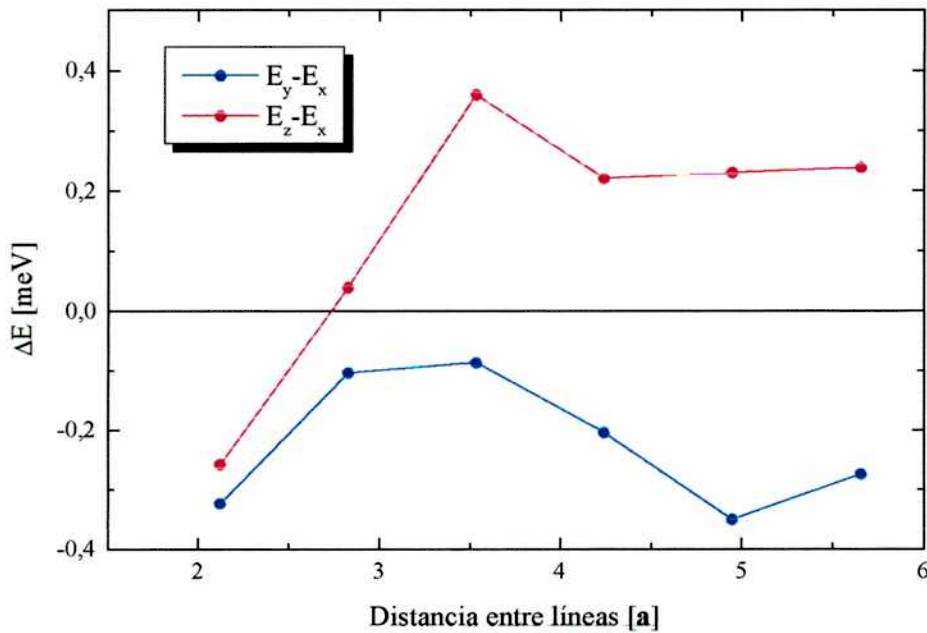
En la Figura V.1-4 se observa la energía de anisotropía magnética en función de la separación entre los defectos cuando estos son crecidos en la dirección (100). La orientación preferida es perpendicular a los defectos. Obsérvese que la energía de anisotropía magnética en el plano tiende rápidamente a cero al separar las líneas adsorbidas.



**Figura V.1-3** Energía de anisotropía magnética por átomo para defectos lineales de Fe en la dirección (110).



**Figura V.1-4:** Energía de anisotropía magnética por átomo para defectos lineales de Co en la dirección (100).



**Figura V.1-5:** Energía de anisotropía magnética por átomo para defectos lineales de Co en la dirección (110)

En la Figura V.1-5 se muestra lo mismo que en la Figura V.1-4 cuando los defectos son crecidos en la dirección (110). Nuevamente, la orientación preferida es

perpendicular a los defectos. En este caso, sin embargo, el valor de la anisotropía magnética en el plano no decrece rápidamente como en el caso anterior.

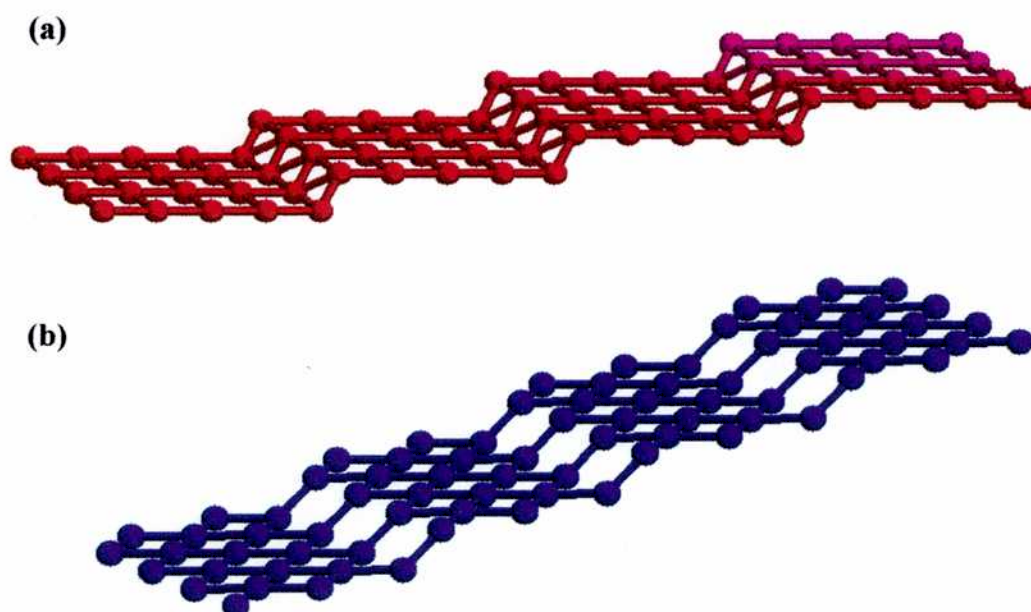
Merece un comentario aparte la transición que se produce cuando la distancia entre defectos pasa de dos a tres parámetros de red. Obsérvese que la orientación de los espines perpendicular a la monocapa pasa de ser la intermedia a ser la más desfavorable energéticamente.

## ***V.2 Escalones***

Las estructuras que estudiamos en este apartado son las que se muestran en la Figura V.2-1. La convención de ejes y por lo tanto la descripción de las figuras es la misma que en el apartado anterior, cambiando cadenas por escalones.

En la Figura V.2-2 mostramos la energía de anisotropía magnética para monocapas de Fe de índices  $[01N]$  en función del ángulo que forman con la monocapa (001). Puede observarse que hay una transición aproximadamente a los  $18^\circ$ . Para ángulos menores, es decir, monocapas más cercanas a la (001), la dirección favorecida para los espines es la (001), mientras que para ángulos mayores, los momentos magnéticos prefieren orientarse paralelos a los escalones. En el plano (001), la anisotropía magnética siempre favorece la orientación de los espines paralela a los escalones. Este resultado coincide con los experimentales para ángulos menores a  $10^\circ$  cuando se utiliza Ag(001) como sustrato<sup>78</sup>. Cabe aclarar que, en los experimentos, la orientación espontánea de los espines es paralela al plano, debido a que utilizan una película ultra-delgada de Fe de 25 monocapas de espesor. Si bien, en los experimentos se observa una dependencia cuadrática de la energía de anisotropía magnética en el plano en función del ángulo que nosotros no hallamos. Si se utiliza W(001) como sustrato<sup>79, 80</sup>, la orientación favorecida de los espines es perpendicular a los escalones,

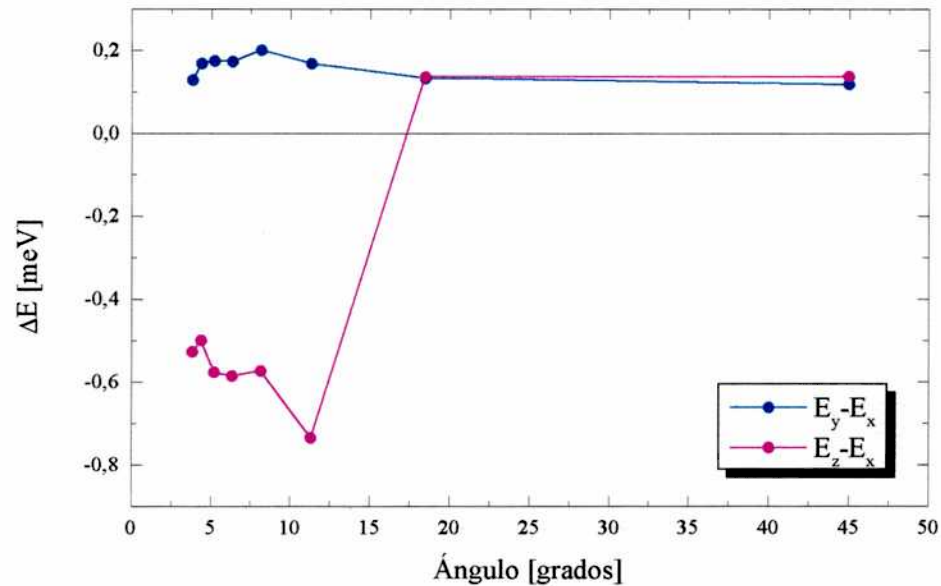
nuevamente se observa la dependencia cuadrática con el ángulo. Naturalmente, si el sustrato tiene orbitales  $d$  que interactúan con el Fe, como es el caso del W nuestras conclusiones no pueden ser aplicadas al caso. De hecho, cuando se crece Fe sobre W, la hibridación con el sustrato es tal que anula el momento magnético de la primer capa de Fe adsorbida.



**Figura V.2-1:** Monocapas de Fe vecinales a la monocapa de Fe-bcc(001) con índices (a)  $[0,1,10]$  y (b)  $[1,1,10]$ . Téngase en cuenta que en el caso del Co, dado que su estructura es fcc, se intercambian los índices.

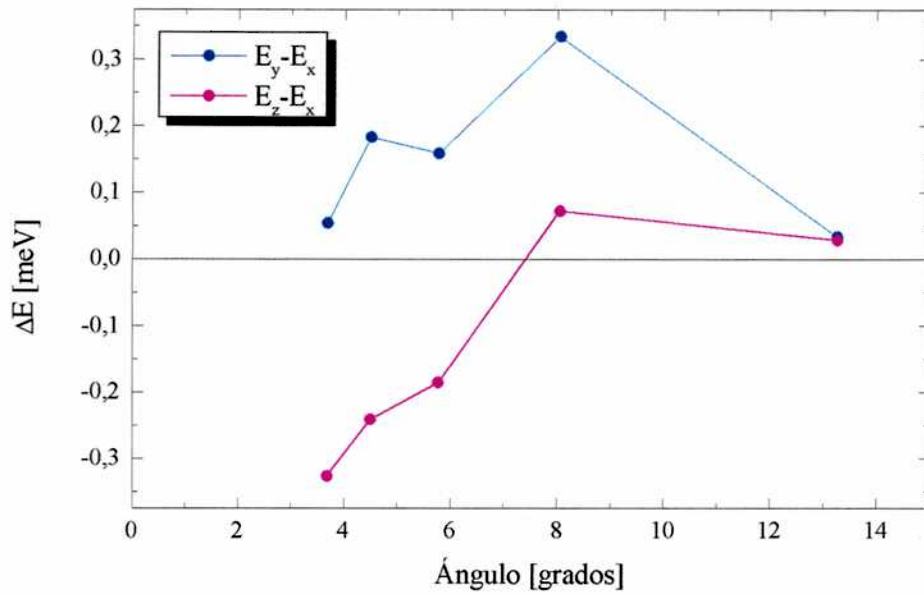
El resultado no cambia cualitativamente cuando se modifica la orientación de los escalones, tal como se muestra en la Figura V.2-3 para las monocapas de índices  $(11N)$ . En este caso, la transición de perpendicular a paralelo en la orientación espontánea de los espines se produce para ángulos menores ( $\approx 8^\circ$ ). Los experimentos realizados en películas delgadas de Fe, nanoestructuradas por el método de aserrado atómico<sup>81</sup> y crecidas sobre un sustrato de MgO muestran que los momentos magnéticos se orientan paralelos a los escalones (dirección  $[110]$ ). Nuevamente, si bien

este resultado coincide con nuestro cálculo en el plano, la que nosotros obtenemos como orientación preferida sigue siendo la [001]. Cabe aclarar, de todas maneras, que en este método los escalones tienen unos 8 nm de largo y 2  $\mu\text{m}$  de alto. Nuevamente, para películas de tal grosor, cabe esperar que la orientación espontánea de los momentos magnéticos sea paralela a la superficie.

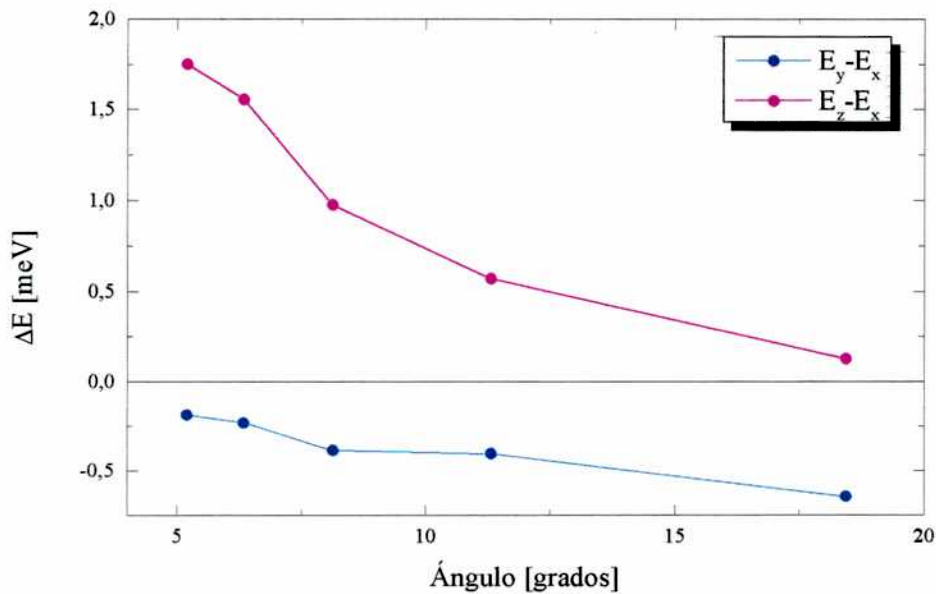


**Figura V.2-2:** Energía de anisotropía magnética para monocapas de Fe en direcciones vecinales (001) de índice (01N) en función del ángulo que forman con la monocapa (001).

En la Figura V.2-4 se observa la energía de anisotropía magnética para monocapas de Co de índices (01N) en función del ángulo que forman con la monocapa (001). Para los ángulos que aparecen en la figura no se observa ninguna transición, la dirección favorecida para los espines es siempre la (010), es decir en el plano de la monocapa y perpendicular al escalón.



**Figura V.2-3:** Energía de anisotropía magnética para monocapas de Fe en direcciones vecinales (001) de índice (11N) en función del ángulo que forman con la monocapa (001)

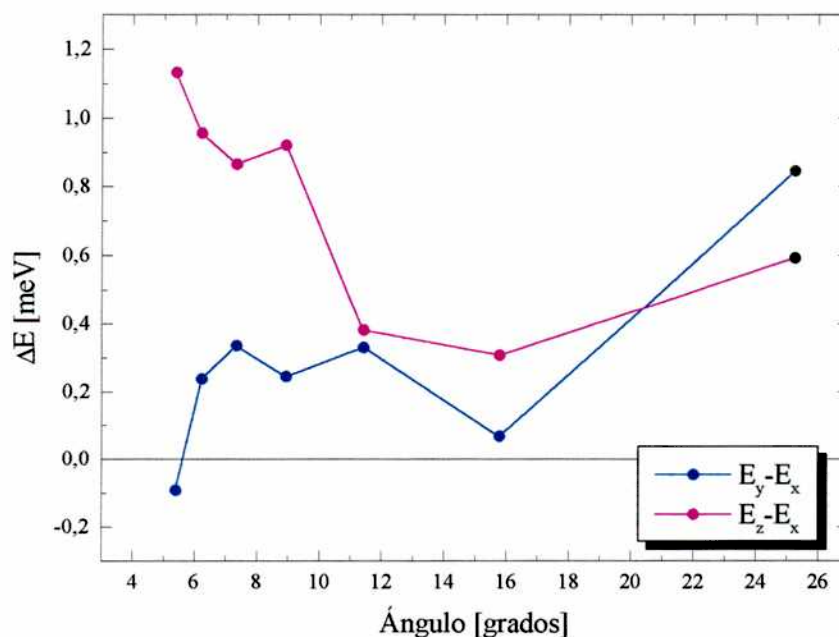


**Figura V.2-4:** Energía de anisotropía magnética para monocapas de Co en direcciones vecinales (001) de índice (01N) en función del ángulo que forman con la monocapa (001)

Para las monocapas de Co de índices (11N), la orientación favorecida de los espines es perpendicular a los escalones para ángulos menores a 6° y paralela para ángulos mayores. Tal como en la monocapa (001) ideal, la orientación espontánea de

los espines nunca es perpendicular a la monocapa. Aquí sí se observa, comparando con la Figura V.2-4, que la orientación de los espines depende de la orientación de los escalones.

Los resultados experimentales<sup>82,83,84,85</sup> en películas delgadas de Co(11N), para ángulos menores a  $6^\circ$  [RGA8] dan como orientación espontánea de los momentos magnéticos es paralela a los escalones. El espesor de estas películas varía entre 4 y 15 capas monoatómicas. La extrapolación de la energía de anisotropía magnética para espesores menores realizada por Krams *et. al.*<sup>83</sup> predice un cambio de signo en la energía de anisotropía magnética en el plano para espesores menores a tres monocapas. Consecuentemente, nuestros resultados coinciden con los experimentales.



**Figura V.2-5:** Energía de anisotropía magnética para monocapas de Co en direcciones vecinales (001) de índice (11N) en función del ángulo que forman con la monocapa (001)

En resumen, en este capítulo hemos estudiado la anisotropía magnética de defectos extendidos y escalones en monocapas de Fe y Co. Nuestros cálculos coinciden cualitativamente con los resultados experimentales existentes en la literatura, en

aquellos casos en que la comparación es posible. La variedad de resultados obtenida muestra que la energía de anisotropía magnética depende tanto de la orientación de los defectos y escalones como del material involucrado.



## Capítulo VI Conclusiones

El objetivo inicial de esta tesis era encontrar alguna correlación entre el signo de la energía de anisotropía magnética y alguna magnitud física más fácil de calcular. Durante el desarrollo de la misma nos hemos dado cuenta de que tal correlación sencilla no existe. De hecho, tal vez la conclusión mas importante de este trabajo es que, para saber cuál es la orientación de los momentos magnéticos de un determinado sistema es necesario realizar el cálculo de energías.

Lamentablemente, tampoco es suficiente con hacer un análisis de lo que sucede con la estructura de bandas en el nivel de Fermi, tal como habían sugerido previamente algunos autores.

El universo de posibilidades es muy rico, tal como lo demuestran los Capítulos IV y V. Como hemos visto, tal riqueza no puede ser abarcada por simples generalizaciones.

A continuación vamos a desglosar las conclusiones, separadas en tres grupos:

### *VI.1 Técnicas*

Del estudio preliminar sobre convergencia de la integraciones en el espacio recíproco para calcular diferencias de energía muy pequeñas y de la dependencia de la contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética podemos afirmar que:

- ✓ La utilización de puntos especiales, elegidos específicamente para aprovechar las simetrías de la red permiten realizar de manera eficiente las

integraciones en el espacio recíproco, que serían muy costosas si se utilizaran otros barridos.

✓ Con el Hamiltoniano y las aproximaciones usadas en este trabajo se obtiene con mucha precisión la dependencia esperada, a partir de propiedades de simetría, de la anisotropía magnética con el ángulo azimutal.

✓ Lo mismo sucede con la dependencia cuadrática de la energía de anisotropía magnética con el parámetro de interacción espín-órbita. Esta dependencia cuadrática se deduce a partir de la teoría de perturbaciones. También se obtiene, en nuestro cálculo, que el término siguiente al cuadrático es el de orden 4.

## ***VI.2 Correlación de la anisotropía magnética con otras propiedades***

En la búsqueda de una relación entre la anisotropía magnética y otras propiedades electrónicas encontramos que:

✓ La propuesta hecha por Guo respecto a la relación entre el carácter de la densidad de estados  $d$  en el nivel de Fermi y la orientación de los momentos magnéticos no se puede generalizar, dado que hemos comprobado que en los materiales que hemos estudiado (Fe, Co y Ni) no se cumple.

✓ Si bien, para algunos ejemplos, las rupturas de degeneraciones que ocurren en el nivel de Fermi determinan el signo de la contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética. Nuestros cálculos sistemáticos nos han permitido observar que no siempre se da esta situación. Por lo tanto podemos decir que del análisis de las rupturas de degeneraciones que aparecen en el diagrama de bandas, producidas por la interacción espín-órbita, no sólo son importantes las que ocurren cerca del

nivel de Fermi. Las que ocurren hasta 1 eV por debajo del nivel de Fermi pueden ser determinantes en el signo de la energía de anisotropía magnética. Tal es el caso de la monocapa de Ru-fcc(001).

✓ No encontramos correlación alguna entre la contribución de la interacción espín-órbita a la energía de anisotropía magnética y el valor medio del operador dipolar de densidad de espín tal como había sido propuesto por Weller *et al.*

✓ Tampoco encontramos ninguna correlación de índole general entre la energía de anisotropía magnética y el momento magnético de espín. La proporcionalidad que se encuentra para monocapas *4d* aisladas o crecidas sobre Fe-bcc(001) es casual, dado que no ocurre lo mismo cuando se utiliza Co como sustrato.

### ***VI.3 Comparación con experimentos, otros cálculos y más...***

Habiendo comprobado que nuestros cálculos comparan relativamente bien tanto con los experimentales como con otros resultados teóricos podemos concluir que:

✓ Observamos la transición en la orientación de los momentos magnéticos en Fe entre 1 y 2 capas, mientras que el resultado experimental es entre 2 y 3 capas.

✓ El hecho de que no hayamos observado la transición opuesta en Ni, es una indicación de que se debe a una distorsión tetragonal del Ni que no fue tomada en cuenta en nuestro cálculo.

✓ En lo que respecta al efecto del sustrato, en las monocapas de Mo, Tc y Pd, la hibridación con el sustrato es la responsable, tanto de la aparición

del momento magnético, propiedad que no aparece en la monocapa aislada ni en volumen, como de la energía de anisotropía magnética.

✓ Tanto la energía de anisotropía magnética como el momento magnético de espín, en las monocapas de metales de transición 4d, son mucho mayores con Fe como sustrato, que con Co. Esto se debe tanto a que el momento magnético del Fe es mayor como al hecho de que su parámetro de red también es mayor. Ambos efectos favorecen el magnetismo de las monocapas depositadas.

✓ Con el Fe como sustrato pudimos observar que la interacción espín-órbita en el sustrato no es determinante de la anisotropía magnética de la monocapa depositada sobre él, con excepción del caso de Pd sobre Fe.

✓ La presencia del tipo de defectos estudiados provoca un cambio en la orientación espontánea de los espines.

✓ La orientación de los momentos magnéticos depende de la orientación de los defectos.

✓ En los escalones de Fe, los momentos magnéticos se orientan perpendicularmente a la superficie para ángulos pequeños. Para ángulos de más de  $18^\circ$  ( $7^\circ$ ), cuando los escalones están en la dirección  $[100]([110])$ , la orientación espontánea de los momentos magnéticos es paralela a los escalones.

✓ En el caso del Co, la orientación de los momentos magnéticos es siempre paralela al plano de la monocapa (001), pero, dependiendo de la dirección en que se orientan los defectos, los momentos magnéticos pueden alinearse paralela o perpendicularmente a éstos últimos. [RGA91]

✓ Para superficies vecinales a la (001) en Co, los momentos magnéticos prefieren la orientación perpendicular a los escalones para superficies de índice [01N]. En las superficies de índice [11N] la orientación espontánea es perpendicular a los escalones para ángulos menores a  $6^\circ$ , coincidiendo con los resultados experimentales, y paralela a los mismos para ángulos mayores.

✓ Los resultados de anisotropía magnética coinciden cualitativamente con los experimentales en aquellos casos en que la hibridación con el substrato es despreciable. La orientación espontánea de los momentos magnéticos en las superficies vecinales de Fe no coincide con los experimentos debido al espesor utilizado en los mismos, en acuerdo con los resultados del Capítulo III.

La variedad de resultados que se obtienen tiene que ver con el hecho de que la anisotropía magnética no sólo es una propiedad de simetría, sino una combinación de efectos de simetría e intensidad de las interacciones. Estas últimas dependen fuertemente de los materiales involucrados.

## Apéndice A Deducción del término de interacción espín-órbita a partir de la ecuación de Dirac.

El fenómeno del ferromagnetismo es consecuencia del hecho que los electrones tienen espín y obedecen el principio de exclusión. Estas propiedades son de origen relativista pero pueden tomarse como hechos empíricos e incorporarse dentro de la mecánica cuántica no relativista asignándole un número cuántico de espín a los electrones y exigiendo que la función de onda sea antisimétrica respecto al intercambio de electrones. Esta teoría no relativista, en la que las interacciones eléctricas de los electrones no dependen de su espín, da cuenta satisfactoriamente de algunos, pero no todos, los aspectos del ferromagnetismo. Un aspecto que no es tenido en cuenta para nada es la anisotropía magnética. En esta teoría la energía de un ferromagneto es independiente de la dirección de cuantización del espín, por lo tanto no hay una orientación preferida de los momentos magnéticos.

Una teoría totalmente satisfactoria del ferromagnetismo tiene que estar basada en la dinámica relativista de los electrones, es decir, en la ecuación de Dirac y su extensión para muchos electrones. La ecuación de Dirac para un electrón en un campo electromagnético externo es

$$(E + mc^2)\psi = [-\vec{\alpha} \cdot (c\vec{p} + e\vec{A}) - \beta mc^2 - e\phi]\psi \quad (30.)$$

Los símbolos tienen su significado usual.  $\psi$  es un espinor de cuatro componentes,  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$ ,  $\alpha_z$  y  $\beta$  son las matrices de Dirac. La ecuación está en unidades Gaussianas y  $e$  es la carga del electrón.

Cuando el potencial electrostático es débil en el sentido de  $e\phi \ll mc^2$  la ecuación de Dirac se simplifica dando la ecuación de Pauli.

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} - e\phi + \frac{e\hbar}{2mc} \bar{\nabla} \times \bar{A} \cdot \bar{\sigma} + \frac{e}{mc} \bar{A} \cdot \bar{p} + \frac{e\hbar^2}{4m^2c^2} \bar{\nabla} \phi \cdot \bar{\nabla} - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \bar{\sigma} \cdot (\bar{\nabla} \phi \times \bar{p}) \right\} \psi = E\psi \quad (31.)$$

en este caso  $\psi$  es un espinor de dos componentes y  $\bar{\sigma}$  es el vector de matrices de Pauli.

Cuando se escribe en unidades atómicas o de Hartree, la ecuación (31.) queda

$$\left\{ \frac{1}{2} p^2 - \phi + \frac{1}{2} \bar{\nabla} \times \bar{A} \cdot \bar{\sigma} + \bar{A} \cdot \bar{p} + \frac{\alpha^2}{4} \left[ \bar{\nabla} \phi \cdot \bar{\nabla} - \frac{p^4}{2} - \frac{1}{2} \bar{\sigma} \cdot (\bar{\nabla} \phi \times \bar{p}) \right] \right\} \psi = E\psi \quad (32.)$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina. El potencial vector tiene unidades tales que la energía magnética de un espín es  $1/2 \bar{\nabla} \times \bar{A} \cdot \bar{\sigma}$  en Hartrees. Excepto por los términos proporcionales a  $\alpha^2$  esta es la ecuación de Schrödinger de un electrón con espín. Los términos proporcionales a  $\alpha^2$  son, respectivamente, las correcciones de Darwin, de masa-velocidad y espín-órbita. Para un átomo hidrogenoide de carga nuclear  $Z$ , el error que se comete al calcular un nivel de energía utilizando la ecuación (32.) en lugar de la ecuación (30.) es  $(Z\alpha)^4 E$ .

No existe ninguna ecuación relativista exacta para un sistema de muchos electrones, pero se pueden derivar ecuaciones con la misma precisión relativa que la de Pauli a partir de la electrodinámica cuántica. Otra forma de extender la ecuación 4. a un sistema de muchos electrones es asumir que en la ecuación de Pauli (31.) para el electrón  $i$  los potenciales electromagnéticos de otro electrón  $j$  pueden ser tratados como potenciales externos para el primero. Esto conduce a un Hamiltoniano de  $N$  electrones cuya solución, aún en forma aproximada, sólo es posible para sistemas muy simples.

El formalismo de la funcional de la densidad puede generalizarse al caso en el que la dinámica del electrón es relativista<sup>86,87,88</sup>. El resultado es una ecuación tipo Dirac<sup>88</sup>,

$$(\varepsilon_i - mc^2)\psi_i = \left[ -\bar{\alpha} \cdot (c\bar{p} + e\bar{A}_{efec}) - e\bar{\sigma}' \cdot \bar{B}_{efec} - \bar{\beta}mc^2 - e\phi_{efec} \right] \psi_i \quad (33.)$$

que es la ecuación de Kohn-Sham relativista para el orbital  $i$ . Esta ecuación es similar a la ecuación (30.) excepto por el término agregado  $\bar{\sigma}' \cdot \bar{B}_{efec}$ .  $\bar{\sigma}'$  es el vector de matrices de Dirac diagonales.  $\phi_{efec}$  es un potencial electrostático efectivo que incluye el término de Hartree, intercambio y correlación, y el potencial externo.  $\bar{A}_{efec}$  es el potencial vector efectivo y  $\bar{B}_{efec}$  es una inducción efectiva que interactúa únicamente con el espín del electrón.

Como antes, cuando el potencial  $\phi_{efec}$  es débil, la ecuación (34.) se reduce a una ecuación de Pauli.

$$\left\{ \frac{1}{2} p^2 - \phi_{efec} + \frac{1}{2} (\bar{B}_{efec} \cdot \bar{\sigma}) + \frac{\alpha^2}{4} \left[ (\bar{\nabla} \phi_{efec} \cdot \bar{\nabla}) - \frac{p^4}{2} \right] - \frac{\alpha^2}{4} [\bar{\sigma} \cdot (\bar{\nabla} \phi_{efec} \times \bar{p})] + \frac{1}{2} (\bar{\nabla} \times \bar{A}_{efec} \cdot \bar{\sigma}) + (\bar{A}_{efec} \cdot \bar{p}) \right\} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (34.)$$

para el orbital de Kohn-Sham  $i$ .

Los términos en la primera línea de la ecuación (34.) constituyen la aproximación escalar-relativista. Los primeros tres términos son los de la ecuación de Kohn-Sham polarizada en espín no relativista, el tercer término es el responsable del magnetismo. Los términos proporcionales a  $\alpha^2$  son las correcciones de Darwin y velocidad-masa.



La tercera línea contiene los términos asociados con campos magnéticos externos. La segunda línea es la interacción espín-órbita. Cuando este término se incluye la energía del sistema depende de la orientación del espín.

Dado que el principal aporte del gradiente del potencial electrostático proviene de la zona cercana al núcleo de los átomos, es una buena aproximación considerar sólo el aporte radial del mismo, de donde se llega, nuevamente, a la ecuación (17.) del Capítulo II.

Utilizando orbitales de Slater-Koster como base, la matriz de interacción espín-órbita para los orbitales de simetría  $d$  toma la forma<sup>89</sup>:

$$H_{\uparrow\uparrow}^{so} = \xi \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}i \cos \theta & -\frac{1}{2}i \sin \theta \sin \varphi & -\frac{1}{2}i \sin \theta \cos \varphi & -\frac{\sqrt{3}}{2}i \sin \theta \cos \varphi \\ -\frac{1}{2}i \cos \theta & 0 & \frac{1}{2}i \sin \theta \cos \varphi & -\frac{1}{2}i \sin \theta \sin \varphi & \frac{\sqrt{3}}{2}i \sin \theta \sin \varphi \\ \frac{1}{2}i \sin \theta \sin \varphi & -\frac{1}{2}i \sin \theta \cos \varphi & 0 & i \cos \theta & 0 \\ \frac{1}{2}i \sin \theta \cos \varphi & \frac{1}{2}i \sin \theta \sin \varphi & -i \cos \theta & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}i \sin \theta \cos \varphi & -\frac{\sqrt{3}}{2}i \sin \theta \sin \varphi & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (35.)$$

$$H_{\uparrow\downarrow}^{so} = \xi \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{2}i \sin \theta & \frac{1}{2}(\cos \varphi - i \cos \theta \sin \varphi) & -\frac{1}{2}(\sin \varphi + i \cos \theta \cos \varphi) & -\frac{\sqrt{3}}{2}(\sin \varphi + i \cos \theta \cos \varphi) \\ \frac{1}{2}i \sin \theta & 0 & \frac{1}{2}(\sin \varphi + i \cos \theta \cos \varphi) & \frac{1}{2}(\cos \varphi - i \cos \theta \sin \varphi) & -\frac{\sqrt{3}}{2}(\cos \varphi - i \cos \theta \sin \varphi) \\ -\frac{1}{2}(\cos \varphi - i \cos \theta \sin \varphi) & -\frac{1}{2}(\sin \varphi + i \cos \theta \cos \varphi) & 0 & -i \sin \theta & 0 \\ \frac{1}{2}(\sin \varphi + i \cos \theta \cos \varphi) & -\frac{1}{2}(\cos \varphi - i \cos \theta \sin \varphi) & i \sin \theta & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}(\sin \varphi + i \cos \theta \cos \varphi) & \frac{\sqrt{3}}{2}(\cos \varphi - i \cos \theta \sin \varphi) & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (36.)$$

donde el orden de las funciones es  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{3z^2-r^2}$ ; y  $\theta$  y  $\varphi$  son las coordenadas angulares esféricas.  $\theta$  se mide desde el eje perpendicular a la superficie.

Cuando el eje de cuantización del espín es perpendicular a la superficie ( $\theta = \varphi = 0$ ) queda:

$$H_{\uparrow\uparrow}^{so} = \xi \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}i & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (37.)$$

$$H_{\uparrow\downarrow}^{so} = \xi \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}i & -\frac{\sqrt{3}}{2}i \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}j & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}i & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}i & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}i & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (38.)$$

Mientras que cuando el eje de cuantización del espín es paralelo a la superficie ( $\theta = \pi/2$  y  $\varphi = 0$ ) queda:

$$H_{\uparrow\uparrow}^{so} = \xi \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}i & -\frac{\sqrt{3}}{2}i \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}j & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}i & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}j & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (39.)$$

$$H_{\uparrow\downarrow}^{so} = \xi \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{2}i & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}i & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & i & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (40.)$$

Entonces, cuando los espines se orientan perpendicularmente a la superficie, el término mas importante es el que acopla los orbitales de simetría  $x^2-y^2$  y  $xy$  del mismo espín, mientras que, si los espines se orientan paralelos a la superficie, el término mas importante es el que acopla los orbitales de simetría  $3z^2-r^2$  e  $yz$  (ó  $zx$ , dependiendo de si se elige el eje  $x$  ó  $y$  para la orientación de los espines) del mismo espín. Si bien en el bloque no diagonal en espín aparecen términos de igual o mayor módulo, el efecto de éstos siempre es menor, ya que las bandas están separadas por la interacción de intercambio.

## Apéndice B Determinación de los parámetros del Hamiltoniano de enlaces fuertes.

En esta sección describimos cómo se determinan los parámetros que luego utilizamos para el cálculo de las propiedades electrónicas de las películas delgadas.

### B.1 Energías de sitio y parámetros de salto

Para una dada distancia interatómica, los distintos parámetros de salto ( $t_{i\alpha,i'\beta}$ ) del Hamiltoniano de Hubbard entre los sitios  $i$ ,  $i'$  y orbitales  $\alpha$  y  $\beta$ , están relacionados entre sí por operaciones de simetría. En el trabajo de Slater y Koster<sup>17</sup> se muestra que estas integrales se pueden escribir en función de los cosenos directores del vector  $\vec{R}$  que une los átomos interactuantes respecto a un sistema de coordenadas fijo y de diez valores independientes para cada distancia de vecinos próximos que escribiremos como

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

llamados parámetros de Slater-Koster, y que corresponden a los parámetros de salto entre los diferentes orbitales cuando el vector  $\vec{R}$  apunta en la dirección  $\hat{z}$ <sup>90</sup>.

Para la obtención de estos parámetros utilizamos el método propuesto por Andersen<sup>38,39</sup> que ajusta los parámetros del Hamiltoniano de enlaces fuertes de forma tal que reproduzcan las bandas calculadas por el método LMTO-ASA. En estos trabajos los parámetros de Slater-Koster son función de dos juegos de parámetros:

- ✓ Los llamados parámetros de potencial, que dependen exclusivamente del material, del momento orbital angular y el tipo de banda. Estos valores están tabulados<sup>39</sup> para todos los metales de transición.

✓ Las integrales canónicas de dos centros. Estas dependen únicamente de la estructura cristalina y están tabuladas<sup>38</sup> para las redes de simetría cúbica (sc, bcc, fcc)

Las energías de sitio de referencia se calculan de forma análoga a los parámetros de Slater-Koster y, si estamos en presencia de una simetría cúbica, constituyen otros cuatro parámetros:

$$\epsilon_s \quad \epsilon_p \quad \epsilon_{d_{E_g}} \quad \epsilon_{d_{T_{2g}}}$$

La diferencia de energía entre las energías de sitio correspondientes a las simetrías  $E_g$  (orbitales  $x^2-y^2$  y  $3z^2-r^2$ ) y  $T_{2g}$  (orbitales  $xy$ ,  $yz$  y  $zx$ ) se deben a la contribución del campo cristalino.

Para el Hamiltoniano de enlaces fuertes, Andersen utiliza una base de orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$  a los que exige la mayor localización posible y tiene en cuenta sólo las interacciones entre primeros y segundos vecinos. En este trabajo sólo tendremos en cuenta orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  ya que el peso de los orbitales  $f$  es despreciable.

Las estructuras que estudiamos en este trabajo son del tipo FCC y BCC. En la estructura FCC la distancia a segundos vecinos es mucho mayor que la distancia a primeros vecinos, por lo tanto, los parámetros de salto mas allá de primeros vecinos son despreciados. Por el contrario, en la estructura BCC, los segundos vecinos están bastante cerca de los primeros y, entonces, las integrales de salto son tenidas en cuenta también entre segundos vecinos.

Un comentario aparte merece la inclusión de las bandas  $s$  y  $p$  en el cálculo. En los metales de transición estas bandas son extendidas, y por ende no apropiadas para un cálculo dentro del modelo de enlaces fuertes. Los parámetros correspondientes a

estos orbitales deben interpretarse como integrales entre “funciones” de dicha simetría, y no como integrales entre “orbitales”.

En el caso en que los sitios  $i$  y  $j$  estén ocupados por átomos de distintos elementos tomamos como parámetros de Slater y Koster, en primera aproximación, a la media geométrica de los valores correspondientes a los materiales puros con el signo correspondiente. Por ejemplo, para  $(ss\sigma)$ :

$$|(ss\sigma)_{A-B}| = \sqrt{(ss\sigma)_A \cdot (ss\sigma)_B} \quad (41.)$$

donde el signo de los elementos  $A-B$  es el mismo que el de los elementos  $A$  y  $B$ . En el caso en que las integrales para los elementos puros tuvieran distinto signo se utiliza la regla de Shiba<sup>91</sup> para la definición de los elementos de salto en las interfaces, pero esa situación no se presenta si se trata de dos metales de transición, como en este caso.

Para los orbitales  $s'$  de la superficie sólo tenemos siete parámetros:

- ✓ La energía de sitio de referencia  $\varepsilon_s^0$ , que elegiremos de manera tal que la ocupación de los orbitales  $d$  de los átomos superficiales sea la misma que las ocupaciones de volumen.
- ✓ Tres integrales de dos centros  $(s's'\sigma)$ ,  $(s'p\sigma)$  y  $(s'd\sigma)$  a primeros vecinos, y otras tres a segundos vecinos.

## ***B.2 Variación de las energías de sitio e integrales de dos centros con la distancia interatómica***

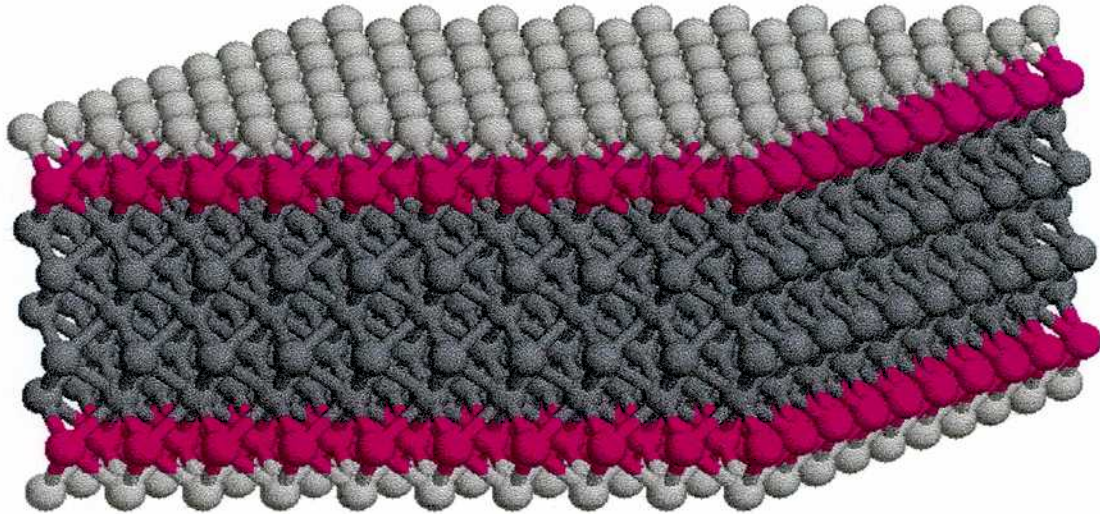
Para el estudio de monocapas de metales de transición 4d sobre Fe y Co (Capítulo V) se consideró crecimiento epitaxial, esto implica que en la superficie, el parámetro de red del metal 4d se ajusta al del metal 3d, pero con una distorsión

tetragonal tal que el volumen por átomo sea igual al que tiene en volumen, esto da un cociente  $c/a$  que oscila entre 1.15 y 1.25.

En esta estructura, los parámetros de potencial no se modifican, ya que radio de Wigner-Seitz es el mismo que para el metal 4d en su estado natural. En cambio, sí hay que tener en cuenta que cambian las integrales canónicas, pues la red deja de tener simetría cúbica, para ser tetragonal.

Dado que no hay datos disponibles para las integrales canónicas de una estructura bct, utilizamos las de una BCC, ó FCC según corresponda, modificadas. Según Andersen y Jepsen<sup>38</sup> estos valores decaen con la distancia como  $\exp(-\lambda d/ r_{ws})$  donde  $\lambda$  es un parámetro diferente para cada integral y  $d$  es la distancia interatómica.

Para el Fe interfacial se produce un aumento del volumen por átomo y cambia la estructura como puede verse en la Figura III-1. Para el cálculo de películas de  $4d/3d_5/4d$  tuvimos en cuenta las cuatro distancias a vecinos más próximos.



**Figura B.2-1:** Estructura cristalina de una monocapa de metal  $4d^1$  crecida sobre Fe bcc en dirección (001) suponiendo que mantiene su volumen natural.

### B.3 Ocupaciones

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

$$\eta_{i\alpha\sigma} = \int_{-\infty}^{E_f} N_{i\alpha\sigma}(E) dE \quad (42.)$$

$$N_{i\alpha\sigma}(E) = \frac{1}{\Omega_k} \int_{\Omega_k} \sum_n |c_{i\alpha\sigma}^n(\vec{k})|^2 \delta(E - E_\sigma^n(\vec{k})) d^3\vec{k} \quad (43.)$$

la energía de Fermi,  $E_F$ , se determina exigiendo la conservación del número total de electrones  $Q$  en la celda

$$\sum_{i,\alpha,\sigma} \eta_{i\alpha\sigma} = Q \quad (44.)$$

Las ocupaciones de referencia  $\eta_{i\alpha}^0$  se determinan realizando el cálculo en volumen para el material puro en la fase paramagnética.

---

<sup>d</sup>Incluimos en el gráfico la posición en la que se ubican los orbitales s'.

### B.4 Integrales coulombianas y de intercambio

Los parámetros  $U_{dd}$  de los materiales 3d los obtuvimos de Bandyopadhyay y Sarma<sup>51</sup>. Éstos aproximan el valor de  $U_{dd}$  para los metales de transición de la serie 3d a partir de un cálculo atómico autoconsistente con el método X- $\alpha$  de Slater. Simulan el efecto de apantallamiento suponiendo que al agregar un electrón en un orbital  $d$  se desocupa un nivel  $s$ . La idea es que el efecto del apantallamiento de este parámetro en los metales de transición proviene esencialmente de los electrones  $s$ .

La estimación de los valores de  $U_{\alpha\beta}$  para los orbitales  $s$  y  $p$  resulta más arbitraria debido al significado poco "físico" de estos orbitales en nuestra parametrización. Por otro lado los resultados no dependen de la precisión con que se estime el valor de estos parámetros. Por lo tanto, siguiendo la idea que aparece en la referencia<sup>92</sup> tomamos:

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

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. Para los 4d, estimamos el parámetro  $U_{dd}$  de tal forma que la relación  $U_{dd}^{4d}/U_{dd}^{Fe}$  sea la misma que en el cálculo atómico<sup>93</sup>. Los demás parámetros se determinan en forma análoga al caso de los 3d.

En cuanto al parámetro de intercambio, sólo tenemos en cuenta el  $J_{dd}$ , dado que no tiene mucho sentido considerar una posible diferencia entre las energías  $\epsilon_{\alpha}$  con espín  $+1/2$  y  $-1/2$  para  $\alpha = s, p$ . La polarización de estos orbitales es en general muy pequeña y ocurre como consecuencia de una hibridación diferente de la banda  $sp$  con las bandas  $d$  con espín  $+1/2$  y  $-1/2$  y no por un desplazamiento relativo de los centros de las bandas  $sp^{+1/2}$  y  $sp^{-1/2}$ .



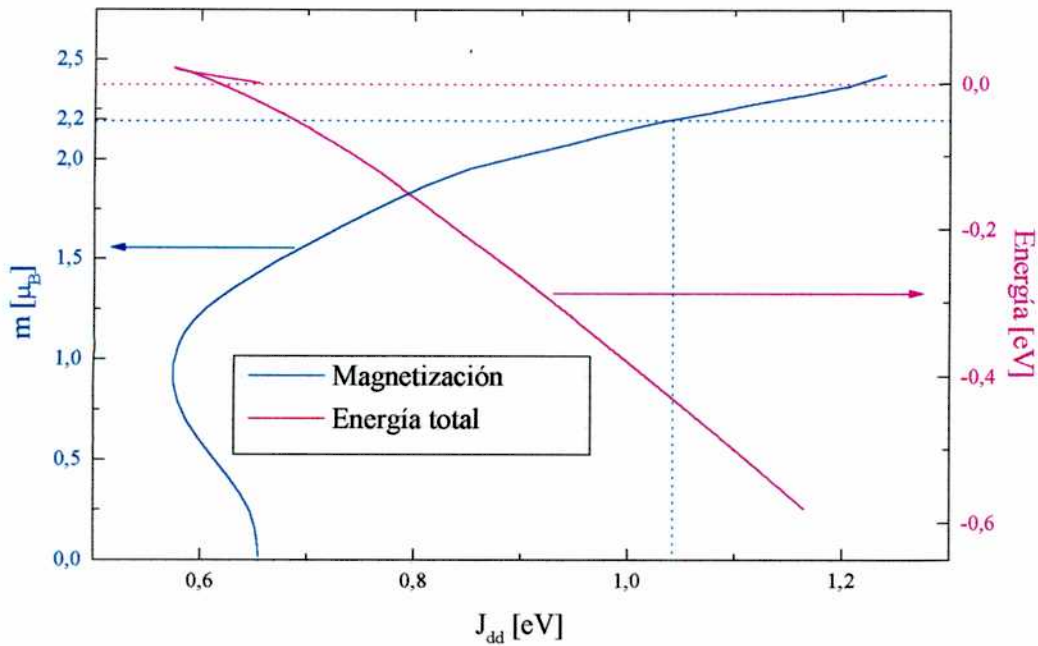
Debido a la importancia del valor de  $J_{dd}$  en la determinación del magnetismo no lo tomamos de otros cálculos sino que ajustamos el valor de este parámetro, para los materiales que presenten fase ferromagnética en volumen, de modo que nuestro modelo reproduzca la magnetización experimental para el material puro.

Para la determinación de este parámetro para los metales 3d utilizamos un esquema de cálculo muy semejante al modelo de Stoner<sup>12</sup>. En este modelo se toma la densidad de estados paramagnética para ambas bandas (  $+1/2$  y  $-1/2$  ) y se propone un desplazamiento rígido entre ellas de magnitud  $J \cdot m$ , donde  $J$  es el llamado parámetro de Stoner y  $m$  la magnetización por átomo que se determina autoconsistentemente. Si, en nuestro cálculo, considerásemos sólo orbitales  $d$ , estaríamos utilizando estrictamente el modelo de Stoner, la diferencia aparece debido a la hibridación de las bandas  $sp$  con las bandas  $d^{+1/2}$  y  $d^{-1/2}$ .

Este cálculo se lleva a cabo tomando para las energías de sitio de la banda  $d$

$$\varepsilon_{\mu\sigma} = \varepsilon_{\mu}^o + U_{dd} \Delta\eta_d + U_{ds} \Delta\eta_s + U_{dp} \Delta\eta_p - \frac{\sigma}{2} \Delta \quad (45.)$$

donde  $\Delta = J_{dd} \cdot m_d$ . Damos un valor fijo a  $\Delta$  y calculamos autoconsistentemente las ocupaciones y magnetizaciones. Definimos como magnetización de equilibrio a la magnetización  $m_d$  obtenida a la salida de este cálculo y obtenemos  $J_{dd} = \Delta/m_d$ . Llevando a cabo este procedimiento para varios valores de  $\Delta$  se obtienen las curva de magnetización y energía total en función de  $J_{dd}$ . En la Figura III-2 se pueden observar estas curvas para el Fe en estructura bcc. La magnetización experimental de este material es  $2.2 \mu_B$ , valor que se obtiene para  $J_{dd} = 1.05$  eV.



**Figura B.4-1:** Magnetización y energía total en función de  $J$  para Fe bcc.

De todos los parámetros,  $J$  es el único que puede producir cambios importantes en los resultados para pequeñas variaciones. Por esta razón, curvas como las de la Figura B.4-1 son importantes para saber, por ejemplo, si nos encontramos en un rango de valores de  $J$  cercanos a inestabilidades magnéticas.

Para los metales 4d no es posible determinar el valor de  $J$  a partir de un cálculo como éste pues no presenta una fase ferromagnética en volumen. Por esta razón utilizamos la estimación del parámetro de Stoner realizada por Andersen<sup>39</sup>.

Para finalizar esta sección, en la Tabla B.4-1 listamos los valores de las integrales de Coulomb e Intercambio que utilizamos en este trabajo<sup>°</sup>.

---

<sup>°</sup> Supusimos que la variación de estas integrales con el volumen es suficientemente pequeña con para no tenerla en cuenta.

**Tabla B.4-1:** Integrales de Coulomb e Intercambio, en unidades de eV.

	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Tc</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>
<b>U<sub>ss</sub></b>	1,87	1,00	1,00	0,64	1,46	1,58	0,95	1,56
<b>U<sub>pd</sub></b>	2,25	1,20	1,20	0,77	1,76	1,9	1,05	1,87
<b>U<sub>dd</sub></b>	2,83	2,63	2,73	1,22	2,19	2,38	2,63	2,54
<b>J<sub>dd</sub></b>	1,05	1,20	1,07	0,53	0,54	0,58	0,60	0,68

### ***B.5 Parámetro de interacción espín-órbita.***

Ya se mencionó en el Capítulo II (y también el Apéndice A ) que el término de interacción espín-órbita contiene un parámetro de la forma  $\xi = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}$ .

Dada esta dependencia con la derivada radial del potencial electrostático del carozo, la contribución principal a este parámetro provendrá de la zona cercana al núcleo, donde las variaciones son mayores. Por lo tanto, el valor de este parámetro se verá muy levemente afectado por el entorno del átomo y tomar el valor que se obtiene de un cálculo atómico es una buena aproximación.

Tomamos, entonces, para este parámetro, los valores atómicos de Hermann-Skillman, Los valores figuran en la Tabla B.5-1

**Tabla B.5-1:** Parámetro de interacción espín-órbita, en unidades de eV.

	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Tc</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>
$\xi_d$	0,065	0,0818	0,1015	0,1013	0,1259	0,1534	0,1841	0,2016
$\xi_p$	0,0158	0,0173	0,0187	0,0455	0,0490	0,0523	0,0552	0,0389

## **Apéndice C Barridos utilizados para la integración en el espacio recíproco**

### ***C.1 Barrido al azar***

Este método consiste en tomar puntos al azar en la celda unidad del espacio recíproco. Al no hacer uso de las propiedades de simetría del cristal, es necesario que el barrido cubra toda la primera zona de Brillouin. También debe chequearse la homogeneidad de la distribución de números al azar utilizada.

Tiene la ventaja de disminuir el riesgo de tomar puntos equivalentes por simetría, como podría suceder en los barridos homogéneos.

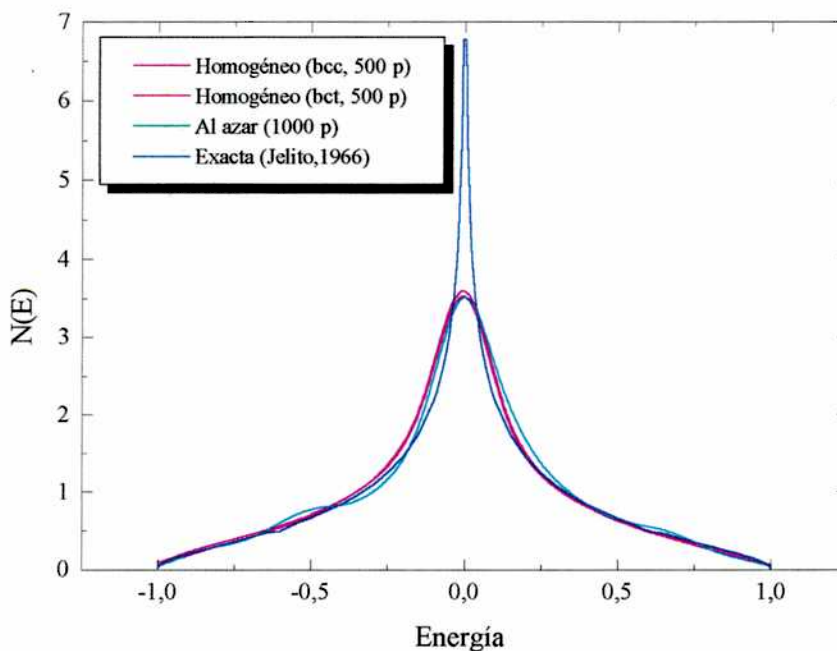
### ***C.2 Barrido homogéneo***

Este barrido consiste en tomar una malla homogénea de puntos dentro de la primera zona de Brillouin. Para aprovechar la simetría del cristal sólo se toman estos puntos dentro de la Zona Irreducible de Brillouin (ZIB) con lo cual el número de puntos necesarios para tener una buena precisión es mucho menor que el que debe tomarse en el caso anterior.

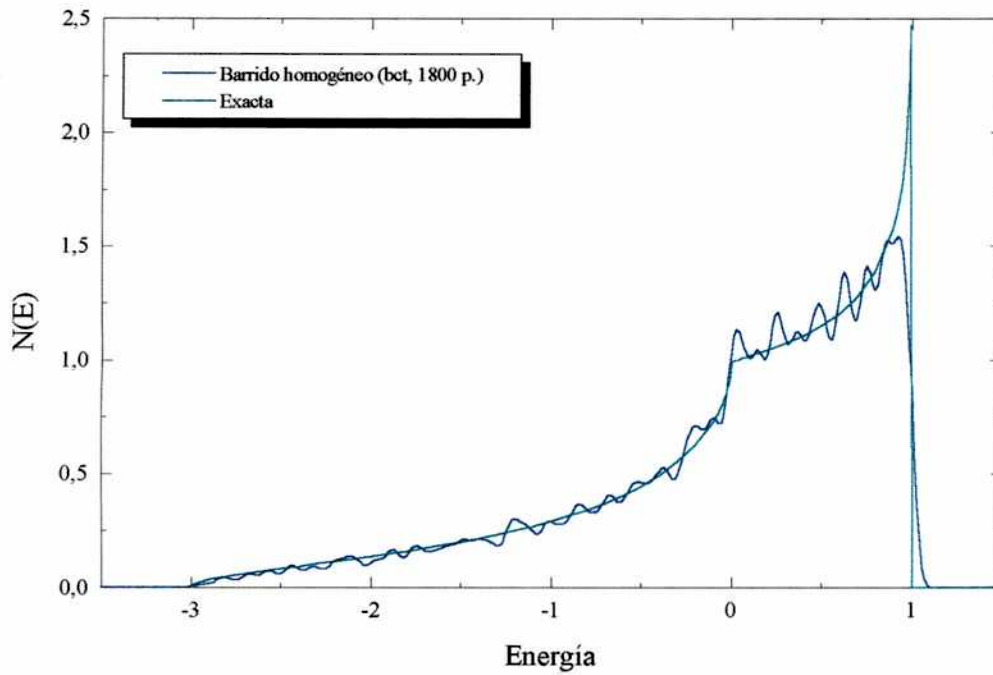
A cada uno de estos puntos debe asignársele un peso proporcional al número de puntos equivalentes a éste a partir de las operaciones de simetría correspondientes. Por ejemplo, para una red bcc, la zona irreducible corresponde a 1/48 de la zona de Brillouin. Si se le asigna un peso  $\alpha$  a un punto cualquiera tomado en el interior de la misma, el centro de la zona tendrá un peso de  $\alpha/48$ .

En este trabajo se utilizaron barridos homogéneos para una red cúbica centrada en el cuerpo<sup>94</sup> y para una red tetragonal centrada en el cuerpo.

Para verificar la precisión de estos barridos se realizó el cálculo paramagnético con interacción a primeros vecinos, teniendo en cuenta un solo orbital de tipo 's', y se compararon las densidades de estados así obtenidas con el resultado exacto en el caso de la red bidimensional, y en el caso de la red bcc con resultados obtenidos por Jelitto<sup>95</sup>. Para la red tetragonal hicimos el mismo cálculo para dos valores especiales de  $c/a$ . Para  $c/a = 1$  la red coincide con una bcc, y comparamos la densidad de estados con la correspondiente a dicha estructura; para  $c/a = \sqrt{2}$  se obtiene una red cúbica centrada en las caras, y se hizo la comparación correspondiente. Los gráficos correspondientes a estas verificaciones pueden verse en las Figura C.2-1 a Figura C.2-2. Los barridos homogéneos, tomando un número menor de puntos  $\vec{k}$ , son más precisos que el barrido al azar. El barrido homogéneo para una red bct aproxima muy bien los resultados exactos tanto para la red fcc como para la bcc.



**Figura C.2-1:** Comparación de los distintos barridos utilizados con el resultado exacto (Ref. 95) para una red bcc.



**Figura C.2-2:** Comparación de la densidad de estados obtenida con barrido homogéneo con el resultado exacto para una red fcc.

### C.3 Barrido con puntos especiales

Este método, desarrollado por Chadi y Cohen<sup>96</sup> y luego generalizado por Hama y Watanabe<sup>97</sup>, explota el hecho de que las funciones  $f(\vec{k})$  que se deben promediar (ecuación (24.)) tienen la periodicidad de la red recíproca que corresponde a la estructura cristalina en estudio, por lo tanto pueden escribirse como:

$$f(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}), \tag{46.}$$

donde

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{|\vec{R}|=c_m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}, \quad m = 1, 2, \dots, \tag{47.}$$

y donde  $\vec{k}$  y  $\vec{R}$  son vectores de onda y de la red, respectivamente. La suma en la ecuación (47.) corre sobre todos los vectores de la red de igual módulo.

El promedio *exacto* sobre la primera zona de Brillouin de la función en la ecuación (46.) es igual a  $f_0$  pues el segundo término se anula. Entonces, el problema a

resolver es cual es el mejor conjunto de puntos  $\{\bar{k}_i\}$  y factores de peso  $\{\alpha_i\}$  para aproximar bien  $f_0$ .

Para eso se imponen las siguientes condiciones sobre  $\{\bar{k}_i\}$  y  $\{\alpha_i\}$ :

$$\begin{aligned} \sum_i \alpha_i A_m(\bar{k}_i) &= 0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \\ \sum_i \alpha_i &= 1, \end{aligned} \quad (48.)$$

donde  $N$  es el número de funciones  $A_m(\bar{k})$  para las cuales se satisface la ecuación (48.). Utilizando las ecuaciones (48.) en la ecuación (46.), encontramos:

$$f_0 = \sum_i \alpha_i f(\bar{k}_i) - \sum_{m>N} f_m \sum_i \alpha_i A_m(\bar{k}_i). \quad (49.)$$

Si  $f(\bar{k})$  es suficientemente suave, entonces los coeficientes  $f_m$  decrecerán en magnitud al aumentar  $m$ . En consecuencia, el segundo término en la ecuación (49.), el cual sólo contribuye para  $m > N$ , puede hacerse pequeño eligiendo los conjuntos  $\{\bar{k}_i\}$  y  $\{\alpha_i\}$  para los cuales  $N$  es grande.

Además, Chadi y Cohen<sup>96</sup> han demostrado un teorema importante, si  $A_m(\bar{k}_1) = 0$  para varios valores de  $m$  pertenecientes al conjunto  $\{N_1\}$ , y si  $A_m(\bar{k}_2) = 0$  para valores de  $m$  pertenecientes al conjunto  $\{N_2\}$ , entonces la ecuación ... puede ser satisfecha para  $m$  en ambos conjuntos  $\{N_1\}$  y  $\{N_2\}$  para el conjunto de puntos

$$\bar{k}_i = \bar{k}_1 + T_i \bar{k}_2, \quad i = 1, 2, \dots, n_T, \quad (50.)$$

donde  $i$  indica las diferentes operaciones del grupo puntual de simetrías de la red. El factor de peso  $\alpha_i$  es  $1/n_T$ , donde  $n_T$  es el número de elementos del grupo puntual. Repitiendo este procedimiento se pueden obtener puntos adicionales. Si  $A_m(\bar{k}_3) = 0$  para  $m$  en el conjunto  $\{N_3\}$ , entonces

$$\begin{aligned}\bar{k}_j &= \bar{k}_i + T_j \bar{k}_3, \quad i, j = 1, 2, \dots, n_T, \\ \alpha_j &= (1/n_T)^2.\end{aligned}\tag{51.}$$

De esta forma, el conjunto de puntos especiales puede ser obtenido a partir del conocimiento del conjunto de vectores de onda “generadores”  $\bar{k}_1, \bar{k}_2, \bar{k}_3, \dots$

En este trabajo utilizamos el conjunto de puntos especiales para las redes bidimensionales cuadrada, rectangular y rectangular centrada, desarrollado por Cunningham<sup>98</sup>. En la Figura C.3-1 puede verse una comparación entre el resultado para la red cuadrada, con un único orbital por sitio e interacción a primeros vecinos, obtenido por este método con el obtenido utilizando los otros dos ya mencionados. Se ve claramente que para obtener igual precisión se necesitan muchos más puntos al azar.

Otra ventaja del barrido de puntos especiales es que la integración se puede llevar a cabo sobre la Zona de Brillouin irreducible, esto reduce el número de puntos a 1/8 para la red cuadrada, y 1/4 para las rectangulares. En este trabajo no se consideraron los elementos antiunitarios del grupo de simetrías, debido a que algunos de los orbitales de simetría  $d$  de Slater-Koster no son invariantes ante tales transformaciones, con lo cual el número de puntos  $\bar{k}$  se duplica (es decir 1/4 para la red cuadrada, y 1/2 para las rectangulares). Además en el caso de la red cuadrada, cuando los espines se orientan paralelos a la superficie, se pierde la simetría de rotación en  $\pi/4$ , con lo cual el área sobre la cual es necesario realizar la integración es también 1/2 de la Primera Zona de Brillouin.

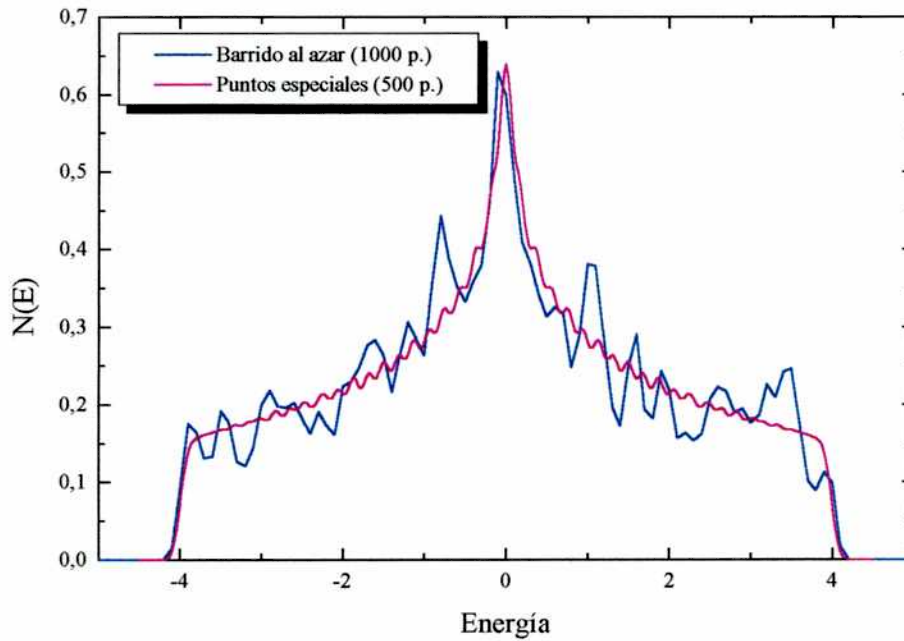
Una manera de mejorar la precisión en la determinación del nivel de Fermi y por lo tanto de acelerar la convergencia del proceso autoconsistente consiste en asignar a cada estado, en las cercanías del nivel de Fermi, un peso igual a la porción ocupada de volumen del espacio recíproco que representa. Esto puede implementarse



ensanchando con una gaussiana cada nivel de energía<sup>99</sup> de modo que el ancho de la gaussiana,  $\sigma_0$ , sea aproximadamente igual a la dispersión en energía para dos puntos  $\bar{k}_i$  vecinos de la superficie de Fermi.

Las densidades de estados de la expresión (43.) se escriben entonces:

$$N_{i\alpha\sigma}(E) = \frac{1}{\sigma_0 \sqrt{\pi}} \frac{1}{N_k} \sum_{\bar{k}, n} |c_{i\alpha\sigma}^n(\bar{k})|^2 e^{-\frac{(E - E_\sigma^n(\bar{k}))^2}{\sigma_0^2}} \quad (52.)$$



**Figura C.3-1:** Comparación del resultado obtenido para una red cuadrada bidimensional utilizando los distintos barridos.

## Apéndice D Determinación de los valores de entrada a partir de los resultados de las iteraciones previas.

El procedimiento consiste en asignar a las  $\eta_{i\alpha}$  y  $m_{i\alpha}$  valores iniciales (de entrada) e ir modificando estos valores en función de las  $\eta_{i\beta}$  y  $m_{i\beta}$  (de salida) que se obtienen después de cada iteración.

Como valores iniciales tomamos las ocupaciones de referencia  $\eta_{i\alpha}^0$  y la magnetización experimental. Para modificar los valores de entrada utilizamos dos métodos:

Una fórmula amortiguada que combina la entrada y la salida de la siguiente forma

$$X_n^{(e)} = X_{n-1}^{(e)} \cdot (1 - \varepsilon) + X_{n-1}^{(s)} \cdot \varepsilon \quad (53.)$$

donde  $X$  corresponde a cualquier  $\eta_{iv}$  o  $m_{iv}$ ,  $n$  indica el número de iteración y  $\varepsilon$  es un número menor que 1 y en general pequeño.

El método de aceleración de Hartree, que se lleva a cabo mediante el siguiente algoritmo:

$$\left. \begin{aligned} X_1^{(e)} &= X_0^{(e)} \cdot (1 - \varepsilon) + X_0^{(s)} \cdot \varepsilon \\ X_n^{(e)} &= \frac{X_{n-2}^{(s)}(X_{n-1}^{(e)} - X_{n-2}^{(e)}) - X_{n-2}^{(e)}(X_{n-1}^{(s)} - X_{n-2}^{(s)})}{(X_{n-1}^{(e)} - X_{n-2}^{(e)}) - (X_{n-1}^{(s)} - X_{n-2}^{(s)})} \end{aligned} \right\} n \geq 2 \quad (54.)$$

si  $|X_n^{(e)} - X_{n-1}^{(e)}| > |X_{n-1}^{(s)} - X_{n-1}^{(e)}| \Rightarrow X_n^{(e)} = \frac{1}{2}(X_{n-1}^{(e)} + X_{n-1}^{(s)})$

converge mucho más rápido que el anterior pero en forma condicional.

Si bien las ocupaciones electrónicas y magnetizaciones son tratadas en forma equivalente, tanto el sentido de la autoconsistencia en ambas magnitudes como su comportamiento a lo largo del proceso son bastante diferentes. La autoconsistencia en

las ocupaciones electrónicas tiene el sentido de reducir las transferencias de carga. Esto puede verse a partir de la expresión (10.) para las energías de sitio. Supongamos que en una dada iteración la ocupación de salida de un determinado orbital es mayor que la de entrada, entonces aumentará  $\Delta\eta_{i\alpha}$ , con lo cual la energía de sitio correspondiente a dicho orbital se trasladará a energías mayores. Este corrimiento de la banda tenderá a disminuir la ocupación de salida del orbital en cuestión. La convergencia se obtiene en forma de oscilaciones amortiguadas.

En el caso de la magnetización, si la que se obtiene a la salida es mayor que la de entrada el desplazamiento relativo de las bandas mayoritaria y minoritaria será también mayor en la siguiente iteración y la magnetización seguirá aumentando monótonamente hasta que el sistema alcance una nueva configuración de equilibrio. Se observa, en general, que la convergencia en las magnetizaciones es mucho más lenta que en las ocupaciones y no es oscilante.

## Apéndice E Validez del Teorema de Fuerzas para el cálculo de la anisotropía magnética.

La variación de la energía debida a la interacción espín-órbita puede escribirse como

$$E^{so}[\eta, \bar{m}] - E[\eta_0, \bar{m}_0] \quad (55.)$$

Donde el supraíndice *so* indica que se incluyó el término de interacción espín-órbita.  $\eta_0$  y  $\bar{m}_0$  son la ocupación y magnetización, respectivamente, que se obtienen de resolver autoconsistentemente el Hamiltoniano de enlaces-fuertes sin incluir el término de interacción espín-órbita.

La energía total viene dada por la ecuación (25.) (Capítulo II). La ecuación (55.) puede reescribirse

$$\{E^{so}[\eta, \bar{m}] - E^{so}[\eta_0, \bar{m}_0]\} + \{E^{so}[\eta_0, \bar{m}_0] - E[\eta_0, \bar{m}_0]\} \quad (56.)$$

Si definimos  $\delta\eta = \eta - \eta_0$  y  $\delta\bar{m} = \bar{m} - \bar{m}_0$ , dado que nuestro método de cálculo es variacional, el término en la primer llave es

$$\{E^{so}[\eta, \bar{m}] - E^{so}[\eta_0, \bar{m}_0]\} = o[(\delta\eta)^2, (\delta\bar{m})^2] \quad (57.)$$

y el segundo término es simplemente la diferencia entre energías de banda con y sin la interacción espín-órbita.

$$E^{so}[\eta_0, \bar{m}_0] - E[\eta_0, \bar{m}_0] = \sum_{i,n,\vec{k}}^{ocup} \varepsilon_{i,n}^0(\hat{m}, \vec{k}) - \sum_{i,n,\vec{k}}^{ocup} \varepsilon_{i,n}^0(\vec{k}) \quad (58.)$$

donde el supraíndice 0 indica que las energías de banda se calcularon con los términos de Coulomb e intercambio que se obtienen de resolver autoconsistentemente el Hamiltoniano sin interacción espín-órbita.

Hasta aquí se ha probado que el error que se comete al evaluar la variación de la energía debida a la interacción espín-órbita es de segundo orden en  $\delta\eta$  y  $\delta\bar{m}$ . Pero es sabido que, por argumentos de simetría, dicha variación de energía es proporcional a  $\xi^2$ . Por lo tanto, falta demostrar que  $\delta\eta$  y  $\delta\bar{m}$  son del orden de  $\xi^2$ , es decir que  $\delta\eta = 0$  y  $\delta\bar{m} = 0$  a primer orden en  $\xi$ .

Dado que la variación de los autovalores es del orden de  $\xi^2$ , el cambio del volumen de Fermi debido a la interacción espín-órbita también lo es, y por lo tanto puede ser despreciado si únicamente nos interesan variaciones de primer orden en la ocupación o magnetización. Entonces tenemos:

$$\delta\eta = \sum_{i,n,\bar{k}}^{ocup} \delta\eta_{i,n}(\bar{k}) \quad (59.)$$

La función de onda a primer orden en  $\xi$  es

$$\psi_{in\sigma}(\bar{k}) = \psi_{in\sigma}^0(\bar{k}) + \sum_{j,n',\sigma'} \frac{\psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k}) \langle \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k}) | H_{so} | \psi_{in\sigma}^0(\bar{k}) \rangle}{\epsilon_{in\sigma}^0(\bar{k}) - \epsilon_{jn'\sigma'}^0(\bar{k})}, \quad (60.)$$

Y entonces

$$\delta\eta_{in}(\bar{k}) = \sum_{j,n',\sigma,\sigma'} \psi_{in\sigma}^0(\bar{k})^* \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k}) \frac{\langle \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k}) | H_{so} | \psi_{in\sigma}^0(\bar{k}) \rangle}{\epsilon_{in\sigma}^0(\bar{k}) - \epsilon_{jn'\sigma'}^0(\bar{k})} + c.c. \quad (61.)$$

Ahora, en ausencia de la interacción espín-órbita, las funciones de onda a orden cero cumplen

$$\psi_{in\sigma}^0(-\bar{k}) = \psi_{in\sigma}^0(\bar{k})^*, \quad (62.)$$

donde el supraíndice \* indica complejo conjugado. Sumando  $\delta\eta_{i,n}(\bar{k})$  y  $\delta\eta_{i,n}(-\bar{k})$  se obtiene

$$\sum_{j,n',\sigma'} \psi_{in\sigma}^0(\bar{k})^* \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k}) \frac{\langle \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k}) | H_{so} | \psi_{in\sigma}^0(\bar{k}) \rangle + \langle \psi_{in\sigma}^0(\bar{k})^* | H_{so} | \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k})^* \rangle}{\epsilon_{in\sigma}^0(\bar{k}) - \epsilon_{jn'\sigma'}^0(\bar{k})} + c.c. \quad (63.)$$

y, teniendo en cuenta que

$$H_{so} \propto \bar{\nabla} V \times \hat{p} \quad (64.)$$

se llega a

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k}) | H_{so} | \psi_{in\sigma}^0(\bar{k}) \rangle + \langle \psi_{in\sigma}^0(\bar{k})^* | H_{so} | \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k})^* \rangle \propto \\ & \propto -i \int \left\{ \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k})^* \bar{\nabla} V \times \bar{\nabla} \psi_{in\sigma}^0(\bar{k}) + \psi_{in\sigma}^0(\bar{k}) \bar{\nabla} V \times \bar{\nabla} \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k})^* \right\} d\vec{r} = \\ & = -i \int \left\{ \bar{\nabla} V \times \bar{\nabla} \left[ \psi_{in\sigma}^0(\bar{k}) \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k})^* \right] \right\} d\vec{r} = -i \int \bar{\nabla} \times \left\{ \bar{\nabla} \left[ \psi_{in\sigma}^0(\bar{k}) \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k})^* \right] \right\} d\vec{r} = \\ & = -i \oint d\vec{S} \times \left\{ \bar{\nabla} \left[ \psi_{in\sigma}^0(\bar{k}) \psi_{jn'\sigma'}^0(\bar{k})^* \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (65.)$$

donde la última igualdad se debe a las condiciones periódicas de contorno en un sistema cristalino. De las ecuaciones (65.) y (63.) se deduce que la ecuación (61.) es cero y por lo tanto

$$\delta\eta_{in} = O[\xi^2] \quad (66.)$$

Por último, si la ecuación (58.) es correcta a segundo orden en  $\xi$ , también lo es

$$\Delta E_{so} = \sum_{i,n,k}^{ocup} \epsilon_{in}^0(\hat{m}_1, \bar{k}) - \sum_{i,n,k}^{ocup} \epsilon_{in}^0(\hat{m}_2, \bar{k}) \quad (67.)$$

Cabe aclarar que esto demuestra la validez del Teorema de Fuerzas para el cálculo de la anisotropía magnética en superficies e interfaces. Para el volumen, específicamente en cristales de simetría cúbica, la energía de anisotropía magnética

debida a la interacción espín-órbita es proporcional a  $\xi^4$ , por lo tanto, la demostración precedente no asegura que este método de el valor correcto en ese caso.

## Agradecimientos

A la **Dra. Ana María Llois**, que si algún sentimiento de orgullo me nace por el logro de este objetivo, debo trocarlo en agradecimiento a quien, con tanto esmero y dedicación, ha guiado mi trabajo en estos años. Y por el apoyo recibido, tanto en lo personal como en lo profesional.

A la **Dra. Mariana Weissmann** por su visión panorámica, sin perder detalle, de la Física del Sólido. He aprendido mucho, y corregido varios errores, a partir de sus comentarios.

A la Universidad pública y gratuita, que me permitió acceder al estudio de la física sin ningún condicionamiento económico y/o social.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por haberme otorgado la beca que me permitió realizar este trabajo.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, por haberme permitido desarrollar mi investigación en sus instalaciones.

A las Fundaciones Antorchas y Sauberan.

Al **Dr. Javier Guevara**, por haber facilitado tanto la convivencia en la misma oficina.

A la **Lic. Verónica Vildosola** y al **Lic. Claudio Pastorino**, con quienes ha sido un placer compartir el dictado de clases en la Facultad, por haberme enseñado a redactar exámenes. Junto con el **Lic. Julián Milano** han hecho del lugar de trabajo un sitio agradable compartido con amigos.

Al **Dr. Jorge Hernando** y la **Dra. Zulema Gamba**, siempre interesados en mi progreso. Por los consejos y la ayuda que me han brindado.



A la **Lic. Cinthia Ramos**, por una amistad que nació y creció, sin querer, queriendo, respectivamente.

A **Milva, Daniel, Andrés, Florencia, Marcela, Ignacio, Chu Chun, Andrea, Joaquín**, y todos los que han hecho del lugar de trabajo un lugar tan agradable, entre charlas de café, almuerzo o pasillo.

A la **Lic. Valeria Ferrari**, por la amistad y todas las charlas compartidas.

A mis hermanos, **Mary, Pepe, Julia, Pablo y Dany**, por generar el entorno familiar donde uno puede compartir, en buenas y malas.

A mis cuñados, **Juan Carlos, Norma Passardi, Jorge, Zuly y Norma Lima**, por lo mismo y por haber generado el espacio en casa para poder desenvolverme tranquilo.

A **Juajo, Horacio, Jorge Luis, María Paula, Emanuel, Gabriela, Yamila, Gonzalo, Alejandro, Pablo, Analía, Marisú, Alejandra, Nati y Dany** porque "... en sus alas cabe el mundo que una vez fuera nuestro, y al que ahora, dos por tres, regresamos con estos forajidos, que el diablo nos ha dado por sobrinos."

A **Claudia**, mi **anamcara**, por haber sido faro y puerto en mis tormentas, por atracar en mi muelle durante las suyas, y por todos los momentos compartidos.

A **Vanesa**, un oasis de dulzura en medio del trajín cotidiano.

A **Andrés, Alejandro, Gustavo y Agustín** por ser tan "Malas Compañías".

A todos los integrantes del **Coro de la Facultad de Ingeniería**, por haberme ayudado a encontrar mi "yo en ustedes".

A **Marcelo, Juan Martín y Juan Camilo**, por ayudarme a encontrar "el bajo en mi interior".

A **Stella**, una bocanada de aire fresco en cada encuentro, por enseñarme a bailar chacarera.

A **Gabriela y Lilian**, por hacerme divertir tanto.

A **Sandra**, por ayudarme a ser mejor.

A **mi madre**, por todo.

- 
- <sup>1</sup>V. A. Gubanov, A. Y. Liechtenstein y A. V. Postnikov “*Magnetism and the electronic structure of crystals*” Springer-Verlag Berlin Heidelberg Germany 1992.
- <sup>2</sup>T. Moriya, *Progress of Theoretical Physics* **33**, 157 (1965).
- <sup>3</sup>W. Heisenberg, *Zeits. für Phys.* **49**, 619, (1928).
- <sup>4</sup>F. Bloch, *Zeits. für Phys.* **61**, 206, (1930).
- <sup>5</sup>P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864, (1964).
- <sup>6</sup>W. Khon y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133, (1965).
- <sup>7</sup>O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060, (1975).
- <sup>8</sup>J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **52**, 1178, (1937).
- <sup>9</sup>L. Néel, *J. Phys. Rad.* **15**, 225 (1954).
- <sup>10</sup>R. Allenspach, *J. Magn. Magn. Mater.* **129**, 160, (1994).
- <sup>11</sup>H. J. De Wit, *Reports on Progress in Physics* **55**, 113, (1992).1
- <sup>12</sup>B. T. Jonker, K. H. Walker, E. Kisker, G. A. Prinz and C. Carbone, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 142,(1986).
- <sup>13</sup>R. Allenspach, M. Stampanoni, y A. Bischof, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3344 (1990).
- <sup>14</sup>R. Allenspach, y A. Bischof, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3385 (1992).
- <sup>15</sup>B. T. Jonker, K. H. Walker, E. Kisker, G. A. Prinz y C. Carbone, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 142, (1986)
- <sup>16</sup>J. Araya-Pochet, C. A. Ballentine y J. L. Erskine, *Phys. Rev. B* **38**, 7846, (1988).

- 
- <sup>17</sup> D. P. Pappas, y C. R. Brundle, *Phys. Rev. B* **45**, 8169, (1992).
- <sup>18</sup> J. G. Gay y R. Richter, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2728, (1986).
- <sup>19</sup> J. G. Gay y R. Richter, *J. Appl. Phys.* **61**, 3362, (1987).
- <sup>20</sup> L. Szunyogh, B. Újfalussy y P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **51**, 9552, (1995).
- <sup>21</sup> L. Szunyogh, B. Újfalussy y P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **55**, 14392, (1997).
- <sup>22</sup> L. Szunyogh, B. Újfalussy, P. Bruno y P. Weinberger, *J. Magn. Magn. Mater.* **165**, 254, (1997).
- <sup>23</sup> X. Wang, D. Wang, R. Wu y A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, 337, (1996).
- <sup>24</sup> D. Wang, R. Wu y A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 869, (1993).
- <sup>25</sup> D. Wang, R. Wu y A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **48**, 15886, (1993).
- <sup>26</sup> D. Wang, R. Wu y A. J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **47**, 14932, (1993).
- <sup>27</sup> G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly y M. F. H. Schuurmans, *Phys. Rev. B* **42**, 7270, (1990).
- <sup>28</sup> G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly y M. F. H. Schuurmans, *Ultrathin Magnetic Structures I*, editado por J. A. C. Bland y B. Heinrich, (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- <sup>29</sup> M. Cinal, D. M. Edwards y J. Mathon, *Phys. Rev. B* **50**, 3754, (1994).
- <sup>30</sup> S. Pick y H. Dreyssé, *Phys. Rev. B* **48**, 13588, (1993).
- <sup>31</sup> J. Dorantes-Dávila, H. Dreyssé y G. M. Pastor, *Phys. Rev. B* **55**, 15033, (1997).
- <sup>32</sup> F. López-Urías, J. Dorantes-Dávila y H. Dreyssé, *J. Magn. Magn. Mater* **165**
- <sup>33</sup> H. J. Choi, Z. Q. Qiu, J. Pearson, J. S. Jiang, D. Li y S. D. Bader, *Phys. Rev. B* **52**, R12713, (1998).

- 
- <sup>34</sup> R. K. Kawakami, M. O. Bowen, H. J. Choi, E. J. Escorcia-Aparicio y Z. Q. Qiu, *Phys. Rev. B* **58**, R5924, (1998).
- <sup>35</sup> H. A. Dürr, G. Van der Laan, J. Vogel, G. Panaccione, N. B. Brookes, E. Dudzik y R. McGrath, *Phys. Rev. B* **58**, R11853, (1998).
- <sup>36</sup> R. A. Hyman, A. Zangwill y M. D. Stiles, *Phys. Rev. B* **58**, 9276, (1998).
- <sup>37</sup> J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London A* **276**, 238, (1963).
- <sup>38</sup> O. K. Andersen y O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984)
- <sup>39</sup> O. K. Andersen, O. Jepsen y D. Göetzel, "*Highlights of Condensed Matter Theory*" North Holland, Amsterdam (1985)
- <sup>40</sup> J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London A* **276**, 238, (1963)
- <sup>41</sup> E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. London A* **165**, 372, (1938).
- <sup>42</sup> J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London A* **277**, 237, (1963)
- <sup>43</sup> H. Hasehawa and J. Kanamori, *J. Phys. Soc. of Japan* **31**, 382 (1971)
- <sup>44</sup> J. G. Gay y R. Richter, *Ultrathin Magnetic Structures Y*, (J.A.C. Bland y B. Heinrich Eds.) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Alemania (1994).
- <sup>45</sup> L. Szunyogh, B. Újfalussy y P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **51**, 9552, (1995).
- <sup>46</sup> J. Dorantes-Dávila, H. Dreyssé y G. M. Pastor, *Phys. Rev. B* **52**, 15033, (1997).
- <sup>47</sup> J. Tersoff and L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* **24**, 754, (1981).
- <sup>48</sup> G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila and K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B* **40**, 7642, (1989).

- 
- <sup>49</sup> R. Riedinger, M. Habar, L. Stauffer, H. Dreysee, P. Leonard and M. Mrkherjee, *Phys. Rev. B* **39**, 13175, (1989).
- <sup>50</sup> G. Fabricius, A. M. Llois, M. Weissmann and M. A. Kahn, *Phys. Rev. B* **49**, 2121, (1994).
- <sup>51</sup> T. Bandyopadhyay and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **39**, 3517 (1989)
- <sup>52</sup> X. Wang, D. Wang, R. Wu y A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, 337, (1996).
- <sup>53</sup> O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, M. Boring, y M. S. S. Brooks, *Phys. Rev. B* **42**, 2707, (1990).
- <sup>54</sup> J. Igarashi, y K. Hirai, *Phys. Rev. B* **50**, 17820, (1994).
- <sup>55</sup> G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, y M. F. H. Schuurmans, *Phys. Rev. B* **41**, 11919, (1990).
- <sup>56</sup> A. Lessard, T. H. Moos y W. Hübner, *Phys. Rev. B* **56**, 2594, (1997).
- <sup>57</sup> K. Kyuno, J. G. Ha, R. Yamamoto, S. Asano, *Phys. Rev. B* **54**, 1092, (1996).
- <sup>58</sup> R. Lorenz y J. Hafner, *Phys. Rev. B* **54**, 15937, (1996).
- <sup>59</sup> G. Y. Guo, W. M. Temmerman y H. Ebert, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8205, (1991).
- <sup>60</sup> B. Schultz y K. Baberschke, *Phys. Rev. B* **50**, 13467, (1994).
- <sup>61</sup> G. Y. Guo, *J. Magn. Magn. Mater.* **176**, 97, (1997).
- <sup>62</sup> J. Henk, A. M. N. Niklasson y B. Johansson, *Phys. Rev. B* **59**, 9332, (1999).
- <sup>63</sup> D. S. Wang, R. Wu y A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **47**, 14932, (1993).
- <sup>64</sup> P. Bruno, *Phys. Rev. B* **39**, 865, (1989)

- 
- <sup>65</sup> K. Totland, P. Fuchs, J. C. Grölbi y M. Landolt, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2487, (1993).
- <sup>66</sup> O. Rader, C. Carbone, W. Clemens, E. Vescovo, S. Blügel, W. Eberhardt y W. Gudat, *Phys. Rev. B* **45**, 13823, (1992).
- <sup>67</sup> T. Kachel, W. Gudat, C. Carbone, E. Vescovo, E. Blügel, W. Altkemper y W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **46**, 12888, (1992).
- <sup>68</sup> R. Phandzelter, G. Steierl y C. Rau, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3467, (1995).
- <sup>69</sup> M. J. Zhu, D. M. Bylander y L. Klenman, *Phys. Rev. B* **43**, 4007, (1991).
- <sup>70</sup> S. Blügel, *Phys. Rev. B* **51**, 2025, (1995).
- <sup>71</sup> S. Blügel, *Solid State Commun.* **84**, 621, (1992).
- <sup>72</sup> S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 851, (1992).
- <sup>73</sup> R. Wu y A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1994, (1994).
- <sup>74</sup> J. Stöhr y H. König, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3748, (1995).
- <sup>75</sup> D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. Mégy, P. Beauvillain, P. Veillet y G. A. Held, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3752, (1995).
- <sup>76</sup> R. Družnić y W. Hübner, *Phys. Rev. B* **55**, 347, (1997).
- <sup>77</sup> Dorántes-Dávila (buscar).
- <sup>78</sup> R. K. Kawakami, E. J. Escorcia-Aparicio, y Z. Q. Qiu, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2570, (1996)
- <sup>79</sup> J. Chen y J. L. Erskine, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1212, (1992).
- <sup>80</sup> H. J. Choi, Z. Q. Qiu, J. Pearson, J. S. Jiang, D. Li, y S. D. Bader, *Phys. Rev. B* **57**, R12713, (1998).

- 
- <sup>81</sup> H. Jaffres, L. Ressler, K. Postava, A. Schuhl, F. Nguyen Van Dau, M. Goiran, J. P. Redoulès, J. P. Peyrade y A. R. Fert, *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 19, (1998).
- <sup>82</sup> A. Berger, U. Linke, y H. P. Oepen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 839, (1992).
- <sup>83</sup> P. Krams, B. Hildebrands, G. Güntherodt, y H. P. Oepen, *Phys. Rev. B* **49**, 3633, (1994).
- <sup>84</sup> D. S. Chuang, C. A. Ballentine, y R. C. O'Handley, *Phys. Rev. B* **49**, 15084, (1994).
- <sup>85</sup> R. K. Kawakami, M. O. Bowen, H. J. Choi, E. J. Escorcia-Aparicio y Z. Q. Qiu, *Phys. Rev. B* **58**, R5924, (1998).
- <sup>86</sup> A. K. Rajagopal, *J. Phys. C* **11**, L943, (1978).
- <sup>87</sup> A. H. MacDonald y S. H. Vosco, *J. Phys. C* **12**, 2977, (1978).
- <sup>88</sup> M. V. Ramana y A. K. Rajagopal, *J. Phys. C* **14**, 4291, (1981).
- <sup>89</sup> H. Takayama, K. P. Bohnen, y P. Fulde, *Phys. Rev. B* **14**, 2287, (1976).
- <sup>90</sup> Desjonquères y D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics...*
- <sup>91</sup> H. Shiba, *Prog. Theor. Phys.* **46**, 77 (1971)
- <sup>92</sup> G. Fabricius, "Tesis de Doctorado" U.N.L.P. (septiembre de 1994)
- <sup>93</sup> S. Alvarez, "Tablas y parámetros por E. H. T.", Univ. de Barcelona (1989)
- <sup>94</sup> D. C. Wallace, "Thermodynamics of crystals", John Wiley & Sons, Inc., N. AND. E.U.A. (1972)
- <sup>95</sup> R. J. Jelitto, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 609 (1966)
- <sup>96</sup> D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973)
- <sup>97</sup> J. Hama and M. Watanabe, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 4583 (1992)



---

<sup>98</sup> S. L. Cunningham, Phys. Rev. B **10**, 4988 (1974)

<sup>99</sup> C. L. Fu and K. M. Ho, Phys. Rev. B **28**, 5480 (1983)