



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDIO TEÓRICO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELÉCTRICAS Y
MAGNÉTICAS DE ALEACIONES TIPO CUASI-HEUSLER $XV\text{Sb}$ ($X = \text{Ni, Cu, Zn}$)
(Modalidad: Tesis de Grado)

MARÍA JOSÉ MEDINA VÁSQUEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR
AL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

CUMANÁ, 10 DE DICIEMBRE DE 2020

ESTUDIO TEÓRICO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELÉCTRICAS Y
MAGNÉTICAS DE ALEACIONES TIPO CUASI-HEUSLER XVSb (X = Ni, Cu, Zn)

APROBADO POR:

Dr. Ramón López Planes
Asesor

Dr. Ángel Betancourt
Jurado Principal

Dr. Juan Carlos Ruíz
Jurado Principal

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a las personas que hicieron posible la realización de este trabajo, en especial:

Al profesor Ramón López por su asesoría y orientación en la elaboración de esta tesis.

Al profesor Ney Luiggi por sus consejos y su estimada colaboración.

Al profesor Luis Araque Lameda por su constante apoyo a lo largo de mi formación académica.

Al departamento de Física de la UDO por brindarme los medios necesarios para la culminación de este trabajo.

A mis compañeros Yilcelis Rivas, Jorgenni Córdova, y Laurence Marcano que me ayudaron de distintas formas durante mis estudios académicos.

A mis padres y a la familia Galindo González por su valiosa ayuda y cariño.

A mi novio Juan Daniel Galindo por su compañía y apoyo en los momentos más difíciles.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
RESUMEN	IX
INTRODUCCIÓN	1
I. MARCO TEÓRICO	4
I.1. Aleaciones Cuasi-Heusler	4
I.1.1. Estructura cristalina	5
I.1.2. Ferromagnetismo semimetálico	8
I.1.3. Comportamiento Slater-Pauling	9
I.1.4. Antecedentes de la investigación	10
II. MARCO METODOLÓGICO	13
II.1. Teoría del funcional de la densidad	13
II.1.1. Fundamentos	13
II.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	14
II.1.3. Aproximaciones a la energía de intercambio-correlación	17
II.1.4. Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham	20
II.2. WIEN2k	22
II.2.1. Fase de inicialización	22
II.2.2. Ciclo autoconsistente	23
II.2.3. Cálculo de propiedades	24
II.2.4. Análisis de datos	26
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
III.1. Optimización de parámetros de X, V y Sb (X=Ni, Cu, Zn)	27
III.2. Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de XVSb (X=Ni,Cu,Zn)	28
III.2.1. NiVSb	28
III.2.2. CuVSb	40

III.2.3. ZnVSb	52
CONCLUSIONES	57
BIBLIOGRAFÍA	58
APÉNDICES	A.1
A. PROPIEDADES DE Ni, Cu Y Zn	A.1
A.1. Estructura cristalina	A.1
A.2. Propiedades eléctricas	A.4
B. PROPIEDADES DE V Y Sb	B.1
B.1. Estructura cristalina	B.1
B.2. Propiedades eléctricas	B.3

ÍNDICE DE TABLAS

I.1.	Tipos de arreglos atómicos de la estructura $C1_b$	5
I.2.	Primera zona de Brillouin y direcciones de alta simetría del grupo espacial $216 F-43\bar{m}$	7
III.1.	Propiedades estructurales de Ni, Cu, Zn, V y Sb.	28
III.2.	Propiedades estructurales de NiVSb.	31
III.3.	Momentos magnéticos de NiVSb, expresados en unidades μ_B	40
III.4.	Propiedades estructurales de CuVSb.	43
III.5.	Momentos magnéticos de CuVSb, expresados en unidades μ_B	52
III.6.	Propiedades estructurales de ZnVSb.	56
A.1.	Características de la estructura cristalina de Ni, Cu y Zn.	A.1
A.2.	Primera zona de Brillouin y direcciones de alta simetría del grupo espacial $225 F-43\bar{m}$	A.3
A.3.	Primera zona de Brillouin y direcciones de alta simetría del grupo espacial $194 (P63\text{ mmc})$	A.3
B.1.	Características de la estructura cristalina de V y Sb.	B.1
B.2.	Primera zona de Brillouin y direcciones de alta simetría del grupo espacial $229 (Im\bar{3}m)$	B.2

ÍNDICE DE FIGURAS

II.1. División de la celda unidad en: (I) esferas atómicas y (II) regiones intersticiales.	20
III.1. Energía total en función del volumen de la celda unidad de NiVSB- α .	29
III.2. Energía total en función del volumen de la celda unidad de NiVSB- β .	29
III.3. Energía total en función del volumen de la celda unidad de NiVSB- γ .	30
III.4. Densidad de estados para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> de NiVSB- α .	34
III.5. Estructura de bandas de NiVSB- α para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> .	35
III.6. Densidad de estados para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> de NiVSB- β .	36
III.7. Estructura de bandas de NiVSB- β para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> .	37
III.8. Densidad de estados para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> de NiVSB- γ .	38
III.9. Estructura de bandas de NiVSB- γ para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> .	39
III.10. Energía total en función del volumen de la celda unidad de CuVSB- α .	41
III.11. Energía total en función del volumen de la celda unidad de CuVSB- β .	42
III.12. Energía total en función del volumen de la celda unidad de CuVSB- γ .	42
III.13. Densidad de estados para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> de CuVSB- α .	46
III.14. Estructura de bandas de CuVSB- α para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> .	47
III.15. Densidad de estados para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> de CuVSB- β .	48
III.16. Estructura de bandas de CuVSB- β para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> .	49
III.17. Densidad de estados para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> de CuVSB- γ .	50
III.18. Estructura de bandas de CuVSB- γ para polarización de espín <i>up</i> y <i>down</i> .	51
III.19. Energía total en función del volumen de la celda unidad de ZnVSB- α .	53
III.20. Energía total en función del volumen de la celda unidad de ZnVSB- β .	54
III.21. Energía total en función del volumen de la celda unidad de ZnVSB- γ .	55
A.1. Densidad de estados del Níquel para orientación de espín <i>up</i> y <i>down</i> . .	A.4
A.2. Estructura de bandas del Níquel para orientación de espín <i>up</i> y <i>down</i> .	A.5

A.3.	Densidad de estados del Cobre.	A.6
A.4.	Estructura de bandas del Cobre.	A.6
A.5.	Densidad de estados del Zinc.	A.7
A.6.	Estructura de bandas del Zinc.	A.8
B.1.	Densidad de estados del Vanadio.	B.3
B.2.	Estructura de bandas del Vanadio.	B.4
B.3.	Densidad de estados del Antimonio.	B.5
B.4.	Estructura de bandas del Antimonio.	B.5

RESUMEN

Las aleaciones Cuasi-Heusler son una familia de materiales que tienen estructura cristalina, estabilidad mecánica y exhiben la propiedad de ferromagnetismo semimetálico, siendo su momento magnético determinado por la regla de Slater-Pauling. Estas características las hacen excelentes candidatas para diversas aplicaciones tecnológicas, entre las que destacan la espintrónica. Es por ello que se procedió a estudiar las aleaciones XVSb, con $X = \text{Ni, Cu y Zn}$ a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), con el fin de conocer sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas. La DFT permite estimar estas propiedades mediante el funcional de la densidad electrónica; en este sentido, las aproximaciones consideradas dentro de la DFT fueron: a) Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) para el cálculo de propiedades estructurales, específicamente el parámetro de red y su energía de formación y b) el potencial Tran-Blaha para el cálculo de propiedades eléctricas y magnéticas, concretamente la densidad de estados (DOS), estructura de bandas y el momento magnético; todas estas obtenidas siguiendo el método de la DFT por medio del software WIEN2k. Tanto para el caso (a) y (b) se consideraron tres arreglos atómicos inequivalentes llamados fase α , β y γ , obteniéndose que solo la aleación NiVSb en la fase α y la aleación CuVSb en su fase β cumplen con todas las propiedades características de los Cuasi-Heusler antes mencionadas. Para estas aleaciones se obtuvo un valor de energía de formación de -14.9009 y -14.8179 eV, un valor de brecha de banda de 0.452 y 1.058 eV; y un momento magnético de 2 y 3 μ_B , respectivamente. Estos resultados concuerdan con el rango de valores reportados en la bibliografía consultada, haciendo que las aleaciones puedan ser aprovechadas para aplicaciones en el área de espintrónica. Por otra parte, en todas las fases de ZnVSb se determinaron unas energías de formación positivas, lo que indica que este material no es energéticamente estable y no se recomienda su uso práctico. La razón de este hecho puede deberse a la baja resistencia mecánica del Zinc y del Antimonio, los cuales pueden perder su estado de equilibrio al combinarse con el elemento restante resultando en una aleación estructuralmente inestable.

INTRODUCCIÓN

Los Cuasi-Heusler son una familia de materiales que han adquirido un interés particular tanto para los investigadores experimentales como teóricos desde que fueron estudiados por primera vez, debido a que exhiben diferentes tipos de fenómenos magnéticos como el ferromagnetismo, el ferromagnetismo semimetálico y el efecto de memoria de forma magnética (MSM), que los hacen excelentes candidatos para la fabricación de dispositivos de espintrónica: una tecnología emergente en la que se usa el espín de los electrones como bits de información, haciendo posible aumentar la capacidad de almacenamiento de los computadores actuales [1].

Una de las primeras y más importantes investigaciones que se han realizado sobre los Cuasi-Heusler fue hecha por de Groot *et al* [2] en 1983, en donde estudiaron las propiedades estructurales y magnéticas de la aleación NiMnSb con el fin de entender qué hace a este material exhibir tales características ferromagnéticas, cuando de principio ninguno de sus elementos constituyente lo es. En su análisis encontraron que la causa de este fenómeno se debe a la forma en como se estructuran las bandas de conducción y de valencia dependiendo de la orientación del espín electrónico. En un sentido se forma una separación entre ambas bandas, mientras que en el sentido contrario se produce una continuidad. de Groot llamó a esta propiedad ferromagnetismo semimetálico y resulta una de las propiedades características de estos materiales.

A partir de la investigación de de Groot muchas otras fueron realizadas, entre ellas destaca la que fue llevada a cabo por Ögüt *et al* [3] en 1994, en donde a través de cálculos *ab initio* basados en pseudopotenciales, lograron identificar la relación entre los elementos de configuración electrónica *sp* y *3d* con el origen del ferromagnetismo semimetálico. En su investigación exponen la existencia de estados ocupados sobre estos orbitales que en su conjunto forman una estructura de *cascara cerrada* que se traduce en una continuidad de bandas a lo largo del nivel de Fermi.

En épocas más recientes, se ha demostrado que la existencia de la brecha de banda en los Cuasi-Heusler conduce a un estado de espín completamente polarizado que puede maximizar la eficiencia en dispositivos magnetoelectrónicos [1]. Es por ello que es fundamental conocer tanto las propiedades magnéticas como estructurales de estos materiales, para poder estimar su estabilidad mecánica y el posible desempeño en futuras aplicaciones.

En tal sentido, las investigaciones actuales centran su atención en el análisis de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de las aleaciones Cuasi-Heusler teniendo en cuenta la distribución de los electrones en los orbitales y en la estructura cristalina a 0 K; de esta manera, se obtiene una información aproximada basada en el modelo real del sistema atómico en el que se consideran tres tipos de interacciones: la interacción coloumbiana, la interacción de intercambio de los espines y por último la interacción de correlación electrónica. Una forma de abordar este problema es a través de la Teoría del Funcional de la Densidad, cuyo objetivo es estimar las propiedades de los materiales valorando cada interacción, en su conjunto, como un funcional de la densidad electrónica. En este aspecto los potenciales aplicados para tal fin son:

- Aproximación de Densidad Local (LDA): para la cálculo de las propiedades estructurales del cristal [4].
- Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA): que incluye los gradientes de la densidad electrónica y mejora de forma significativa la evaluación de las propiedades estructurales [5].
- Tran-Blaha (TB) [6]: un potencial desarrollado recientemente para optimizar el cálculo de propiedades eléctricas y magnéticas a través de una aproximación de la contribución de intercambio-correlación.

Algunos trabajos de relevancia realizados en este contexto son los de Mokhtar *et al.* [7], Ahmad *et al.* [8] y Gu *et al* [9], quienes emplearon métodos de cálculo basados en la Teoría del Funcional de la Densidad para la evaluación teórica de la estabilidad

de nuevos materiales Cuasi-Heusler usando en su mayor parte los potenciales LDA y GGA. Al ser el potencial TB de reciente aparición son pocos los trabajos de investigación que emplean este potencial, que además ha demostrado brindar mejores resultados en materiales aislantes debido a que en él se emplean datos semi-empíricos que mejoran la precisión de los valores calculados [10].

Teniendo en cuenta lo anterior, los objetivos de esta investigación están orientados al estudio de las propiedades de las aleaciones Cuasi Heusler $XVSb$ con $X = Ni, Cu$ y Zn , utilizando la aproximación de energía de intercambio-correlación GGA para el estudio de propiedades estructurales, y el potencial Tran-Blaha en las propiedades eléctricas y magnéticas. Específicamente se calcula el parámetro de red, la densidad de estados, la estructura de bandas, y el momento magnético de estas aleaciones. La revisión bibliográfica no reportó estudios de esta naturaleza sobre las aleaciones Cuasi-Heusler con los elementos constituyentes que se han elegido, lo que indica que en este trabajo se determinan nuevas propiedades de estos materiales que pueden ser usados en las aplicaciones tecnológicas mencionadas anteriormente.

La estructura de esta tesis es la siguiente: en el capítulo I se describen la estructura cristalina de las aleaciones Cuasi-Heusler, así como el ferromagnetismo semimetálico, el comportamiento Slater-Pauling y las principales investigaciones y aspectos generales de estas aleaciones. El capítulo II se divide en dos partes, en la primera de ellas se desarrollan los fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad, que es la base primordial del programa WIEN2k; en la segunda parte se describe los métodos que sigue WIEN2k, el cual fue el *software* que se utilizó para calcular el parámetro de red, la densidad de estados, la estructura de bandas y el momento magnético. En el capítulo III se presentan los resultados y discusiones, y finalmente, las respectivas conclusiones.

MARCO TEÓRICO

I.1. Aleaciones Cuasi-Heusler

Las aleaciones Cuasi-Heusler son una clase de compuestos de fórmula química XYZ que presentan propiedades semiconductoras y magnéticas, poseen estructura cúbica y estabilidad mecánica. Estas fueron estudiadas por primera vez por Fritz Heusler [11], un ingeniero y químico alemán que reportó que la adición de elementos de configuración electrónica *sp* como el aluminio, el indio, el antimonio o el bismuto, convierten a la aleación Cu-Mn en un material ferromagnético, aún cuando ninguno de estos elementos por sí solo lo es.

La estructura de su arreglo atómico fue descubierta a través de dispersión de rayos X por Potter *et al.* [12] en 1928, revelando que los átomos de las aleaciones Heusler ocupaban los sitios de una red *fcc*. Por otra parte, Bradley y Rodgers [13] establecieron una relación directa entre los componentes de la aleación, con su orden químico y las propiedades magnéticas que estas exhiben.

Estudios posteriores llevados a cabo por de Groot *et al* [14] dieron a conocer que además del ferromagnetismo, estos materiales poseen ferromagnetismo semimetálico: una característica que hace que el material se comporte como un semiconductor para una dirección de espín, y como un metal en la dirección opuesta. Şaşıoğlu *et al* [11] señalan que la razón de este comportamiento está ligado al tipo de estructura de estas aleaciones y a los elementos que la conforman.


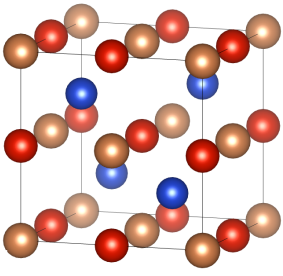
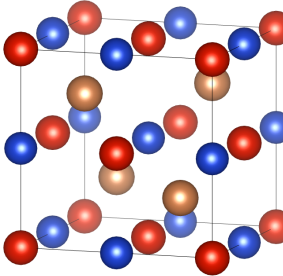
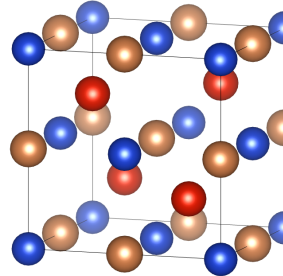
Sattar *et al* [15] señalan que a 0 K, las aleaciones Cuasi-Heusler pueden presentar características ferromagnéticas o antiferromagnéticas, sin embargo, muchos de estos sistemas pueden llegar a perder su ordenamiento magnético a medida que aumenta la temperatura, y solo algunos de ellos son los que mantienen sus propiedades por encima de los 0 K. En este sentido, se ha reportado que algunos compuestos que contienen vanadio, como NaVSi, RbVTe y CsVS, mantienen su estabilidad y las propiedades

ferromagnéticas en un rango de temperatura que varía de 300 a 450 K.

I.1.1. Estructura cristalina

Zhang [16] señala que los Cuasi-Heusler cristalizan en la estructura $C1_b$ definida en la designación Strukturbericht, la cual puede entenderse como la combinación de tres subredes de fcc interpenetradas, siendo cada una ocupada por los átomos X, Y y Z. En ella, existen tres tipos de arreglos atómicos inequivalentes, llamados configuraciones α , β y γ , cuyas posiciones se describen en detalle en la tabla I.1.

Tabla I.1: Tipos de arreglos atómicos de la estructura $C1_b$.

Átomo	Tipo α	Tipo β	Tipo γ
 • X • Y • Z			
X	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(0, 0, 0)$
Y	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
Z	$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Siendo los átomos X y Y metales de transición, es decir, que tienen configuración electrónica $3d$, donde Y es portador de un gran momento magnético. Por otra parte, el átomo Z tiene configuración sp y suele ser un elemento pesado. Diversos autores [11, 14] argumentan que la unión de estos elementos promueve un fuerte acoplamiento espín-órbita que origina el carácter magnético de la aleación.

Estas aleaciones pertenecen al grupo espacial $216 F-43\bar{m}$ [17], cuyos vectores primitivos son descritos en las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{a} = \frac{a_0}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{b} = \frac{a_0}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{c} = \frac{a_0}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}). \quad (\text{I.1})$$

El volumen de la celda unidad viene dado por la relación $V = |(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}|$, por lo que para este caso resulta:

$$V = \frac{1}{4} a_0^3. \quad (\text{I.2})$$

A partir de los vectores primitivos dados en la ecuación (I.1) se construye el espacio recíproco, en él se estudian las propiedades eléctricas de los sistemas cristalinos. Este espacio se define a través de la siguiente expresión:

$$\mathbf{k} = u \mathbf{a}^* + v \mathbf{b}^* + w \mathbf{c}^*, \quad (\text{I.3})$$

donde \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* son los vectores base del espacio recíproco definidos por las ecuaciones descritas a continuación:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}{(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi(\mathbf{c} \times \mathbf{a})}{(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi(\mathbf{a} \times \mathbf{b})}{(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}}, \quad (\text{I.4})$$

por lo tanto, \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* resultan:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a_0}(-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{a_0}(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a_0}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}). \quad (\text{I.5})$$

Los coeficientes u , v y w son las coordenadas del vector \mathbf{k} . Para el cálculo de estructura de bandas se consideran los puntos (u, v, w) de mayor simetría dentro de la primera zona de Brillouin, especificados en la tabla I.2.

Estos puntos de alta simetría corresponden a las direcciones del vector de onda en los que las operaciones de traslación, rotación, reflexión e inversión que se apliquen a la red cristalina, dejan al vector de onda \mathbf{k} invariante [18]. De esta manera, se logra obtener toda la información cristalográfica del material considerando una pequeña región, que

Tabla I.2: Primera zona de Brillouin y direcciones de alta simetría del grupo espacial 216 F-43 \bar{m} .

	Puntos de alta simetría	
	Notación	(u, v, w)
	Γ	$(0, 0, 0)$
	X	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
	U	$(\frac{5}{8}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8})$
	K	$(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{4})$
	Γ	$(0, 0, 0)$
	L	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	W	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
	X	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

se encuentra limitada por la primera zona de Brillouin.

Una vez conocidas las características estructurales del cristal, su estabilidad energética es evaluada en términos termodinámicos a través de la energía de formación, la cual es la energía necesaria para generar el compuesto a partir de sus elementos constituyentes. Un valor energético negativo indica que el proceso de formación es exotérmico, es decir, que al generar el compuesto ocurre una liberación de energía y la aleación se ubica en un estado de equilibrio.

Cheng y Zhang [19] definen la energía de formación por átomo como:

$$E_{form} = \frac{E_{tot}(XVSb) - aE_a(X) - bE_a(V) - cE_a(Sb)}{a + b + c}, \quad (I.6)$$

donde $E_{tot}(XVSb)$ es la energía total de la aleación en la celda unidad (c.u.); a , b , y c son los números de átomos de X , V y Sb presentes en la c.u. de cada elemento correspondiente, y $E_a(X)$, $E_a(V)$, y $E_a(Sb)$ es la energía por átomo de X , V y Sb . A 0 K, estas energías derivan predominantemente de una red cristalina *perfecta* [20], en donde no se consideran propiedades vibracionales sino las interacciones iónicas y electrónicas

que ocurren dentro de cada átomo, y que es estimada a través de la magnitud de la energía total. Por lo tanto, $E_a(X)$ se define como la energía total de la celda unidad del elemento dividida por el número de átomos dentro de ella, es decir:

$$E_a(X) = \frac{E_{tot}(X)}{a}. \quad (I.7)$$

A través de la expresión anterior, se ha conseguido obtener una buena aproximación de los valores de energías por átomo de diversos elementos, como C, Si y Ge, que suelen estar en concordancia con los valores reportados experimentalmente.

Con respecto a las aleaciones Cuasi-Heusler, Mokhtar *et al.* [7] reportaron para los compuestos XVSb con $X = \text{Fe}, \text{Co}$ y Ni , una energía de formación de -1.23, -4.29 y -1.17 Ry, respectivamente. Asimismo, en la referencia [21] también se reporta una energía de formación negativa para las aleaciones CoZrMnX con $X = \text{In}, \text{Al}, \text{Ga}$ y Ge . Por lo que existe evidencia teórica de la estabilidad térmica de los Cuasi-Heusler que justifique la síntesis química de estos materiales.

I.1.2. Ferromagnetismo semimetálico

Esta propiedad fue inicialmente reportada en 1983 por de Groot *et al.* [2], quienes investigaron las aleaciones NiMnSb y PtMnSb. En su investigación determinaron un desacoplamiento magnético que origina para una cierta orientación de espín una brecha de banda en el nivel de energía de Fermi, mientras que para la dirección contraria las bandas de conducción y de valencia se superponen, causando un comportamiento metálico.

En las Cuasi-Heusler, el ferromagnetismo semimetálico surge como resultado de la interacción de los orbitales $3d$ de X y Y [11, 22]. Generalmente, en la banda mayoritaria (espín *up*) los estados $3d$ del elemento Y son desplazados a energías más bajas y forman una banda común con los estados $3d$ de X, originando una continuidad de estados en

el nivel de Fermi que produce el comportamiento metálico.

En la banda minoritaria (espín *down*) ocurre el caso contrario: los orbitales $3d$ de Y, están desocupados y se desplazan a energías más altas, de modo que ocurre una separación de estados entre los orbitales X y Y que se traduce en la aparición de una brecha de banda, característico de los materiales semiconductores.

I.1.3. Comportamiento Slater-Pauling

En 1936 y 1938 Slater y Pauling descubrieron que el momento magnético de los elementos de configuración electrónica $3d$ y sus aleaciones binarias pueden ser estimadas a partir del número de electrones de valencia por átomo (N_V). Como consecuencia, los materiales que cumplen con estas características son divididos en dos áreas en función de N_V [23]: La primera área corresponde a aleaciones con bajos números de valencia ($N_V \leq 8$) que presentan magnetismo localizado, en ella, se encuentran materiales de estructura cristalina *bcc*. La segunda área, corresponde a los compuestos de estructura *fcc* con $N_V \geq 8$, caracterizados por presentar magnetismo itinerante. En ella se ubican, entre otros compuestos, los Cuasi-Heusler.

Así, se tiene que en las aleaciones Cuasi-Heusler el momento magnético total está directamente relacionado con N_V . Esta relación, conocida como la *regla Slater-Pauling* [22] establece que para estos compuestos el momento magnético total (m) expresado en unidades μ_B viene dado por:

$$m = N_V - 18. \quad (\text{I.8})$$

El origen de esta relación proviene en la forma en la que los electrones son distribuidos en los orbitales atómicos. Graf *et al* [22] indican que en los Cuasi-Heusler, los estados que se encuentran más cercanos al núcleo atómico son ocupados por 9 pares de electrones apareados, siendo así estos 18 electrones (y en consecuencia, 18 momentos magnéticos locales) a los que se hace referencia en la ecuación (I.8). Los electrones restantes se localizan en los estados más lejanos al núcleo y son ordenados siguiendo el principio

de exclusión de Pauli, en donde los electrones desapareados que quedan (alineados en una misma dirección) hacen que el momento magnético sea un entero, como indica la ecuación (I.8).

Son varias las investigaciones que concuerdan y verifican el fundamento teórico aquí expuesto, entre las que se pueden mencionar la implementada por Guimire *et al.* [24] en las aleaciones NiXSb con $X = \text{Ti, V, Cr y Mn}$. Los momentos magnéticos para estos materiales se ajustan a la regla de Slater-Pauling dando como resultado un valor entero que varía de 2 a $4 \mu_B$, presentando todas ellas la propiedad de ferromagnetismo semimetálico. De igual manera, en las referencias [1] y [22] se recoge evidencia de diversas aleaciones Cuasi-Heusler que exhiben las mismas propiedades.

I.1.4. Antecedentes de la investigación

A lo largo de este capítulo se ha hecho referencia a numerosas investigaciones que constatan las cualidades de las aleaciones Cuasi-Heusler en términos de estabilidad estructural y comportamiento magnético. A continuación, se describe en términos generales algunas de las aleaciones más relevantes y representativas en este aspecto.

Las aleaciones XMnSb, con $X = \text{Ni, Pt, Pd y PtMnSn}$ son unas de las aleaciones más estudiadas y referenciadas en el contexto del estudio de las Cuasi-Heusler. Como ya se ha mencionado, estas fueron estudiadas por de Groot y otros colaboradores; en su investigación emplearon el método de la onda plana aumentada, dentro de la DFT, reportando por primera vez la existencia de ferromagnetismo semimetálico, donde los átomos de Mn ejercen un rol fundamental en esta propiedad y en el valor de momento magnético, siendo este de $4 \mu_B$ para las aleaciones con XMnSb y $3.60 \mu_B$ para el compuesto PtMnSn.

En todas estas aleaciones XMnSb se tiene un valor de parámetro de red que varía dentro del intervalo 5.8 a 6.2 Å aproximadamente, según se registra en la referencia [25]. Por otra parte, Galanakis *et al.* [26] utilizando el método Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)

para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham, calcularon un valor de brecha de banda de 0.5 eV para la aleación con NiMnSb, y un valor mayor, de alrededor de 1 eV para CoMnSb.

El análisis de la densidad de estados de estas aleaciones tienen en común una mayor contribución de estados por parte de los orbitales d . Se ha demostrado que estos orbitales son los que más predominan en las capas de valencia y de conducción [1]. De igual manera, se observa que generalmente la brecha de banda es de tipo indirecta, teniendo su valor máximo en la dirección Γ y el valor mínimo en X .

Más allá de las Cuasi-Heusler XYZ típicamente reconocidas, algunas otras aleaciones en la que los sitios Y no son exclusivamente ocupados por átomos de Mn, han sido propuestas y estudiadas. Entre estas vale la pena mencionar las aleaciones CoTiSb, CoVSb, y NiTiSb, que fueron estudiadas experimentalmente por Michiko *et al.* [27] obteniendo un ordenamiento de tipo ferromagnético solo en aleación con V, y paramagnético en las restantes, donde el parámetro de red se ubica alrededor de los 5.8 Å. En cuanto a la aleación CoVSb, Bo Kong y colaboradores [28] investigaron las propiedades estructurales y eléctricas de este compuesto a través de pseudopotenciales empleando la aproximación del gradiente generalizado, obteniendo un parámetro de red 4.123 Å y un valor de brecha de banda de 0.87 eV.

También vale la pena mencionar el estudio llevado a cabo por Ahmad y Mehmood [8], en el que estudiaron las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de los compuestos RhVZ con Z = P, As y Sb mediante el software WIEN2k basado en la DFT. Sus resultados muestran que estas aleaciones tienen características ferromagnéticas semimetálicas con un momento magnético entero de $1 \mu_B$ para RhVP y RhVSb, y de $2 \mu_B$ para RhVAs, de igual manera se determinó una brecha de banda de tipo indirecta de ~ 1 eV para todos los compuestos, con un parámetro de red aproximado de 5.8 Å.

En suma, se ha demostrado que si bien las aleaciones Cuasi-Heusler más representativas son aquellas que contienen átomos de Mn, también existen otras que exhiben

características similares cuando se emplea vanadio como uno de sus elementos constituyentes. Es común para estas aleaciones presentar un parámetro de red que se ubica desde los 5.8 a 6.2 Å con un valor de brecha de banda menor o igual a 1 eV. Entre tanto, los momentos magnéticos son explicados por el comportamiento Slater-Pauling, comprendiendo números enteros positivos dentro del intervalo $1-4 \mu_B$.

Tal como lo muestra la bibliografía consultada, la forma habitual de abordar el estudio de estas aleaciones es siguiendo el método de la DFT, debido a que se basa en las interacciones fundamentales que tienen los átomos en los sólidos cristalinos para abordar características más complejas como lo son las propiedades eléctricas y magnéticas. Para ello se pueden emplear tanto funciones de onda plana aumentada linealizada (LAPW), o bien pseudopotenciales para aproximar tales interacciones y resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. En este aspecto, Singh y Nördstrom [29] exponen que las funciones de onda aumentada se han establecido como la forma predilecta de estudiar compuestos que contienen metales de transición (como los Cuasi-Heusler), puesto que brindan resultados con una excelente precisión y su forma de implementación es simple, ya que solo se debe especificar el parámetro de energía de corte para obtener la convergencia en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham; mientras que en el área de los pseudopotenciales existe una gran variedad de ellos que tienen diferentes características, (como por ejemplo *norm-conserving*, *ultrasoft*, *PAW*) que deben ser estudiadas individualmente y evaluar cual se ajusta mejor al problema de estudio. Por esta razón se ha escogido desarrollar esta investigación usando LAPW en el contexto de la DFT.

MARCO METODOLÓGICO

II.1. Teoría del funcional de la densidad

Para emprender el estudio de sistemas cristalinos se puede utilizar la Teoría del Funcional de la Densidad: un método efectivo desarrollado por Pierre Hohenberg y Walter Kohn [29], que aborda el problema de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos; permite conocer la energía y la densidad electrónica del sistema, y a partir de ellas, extraer información sobre sus propiedades eléctricas, estructurales y magnéticas usando diferentes aproximaciones. En las próximas secciones se expondrán los aspectos fundamentales de esta teoría y cómo es aplicada en el desarrollo de este trabajo.

II.1.1. Fundamentos

Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total E de un sistema electrónico de espín no polarizado, sometido a un potencial externo V_{ext} está determinado por un funcional de la densidad electrónica del estado base ρ [29], siendo ρ una función de las coordenadas espaciales $\mathbf{r}(x, y, z)$, es decir,

$$E = E[\rho], \tag{II.1}$$

donde la densidad electrónica del sistema es variacional, o sea, que dada una densidad electrónica de prueba, su energía sólo podía ser igual a la del sistema real si y solo si sus densidades son iguales [30]. En la práctica, para hallar esta densidad se considera:

$$E[\rho] > E[\rho_0], \tag{II.2}$$

lo cual implica que al usar una densidad de prueba ρ esta dará como resultado un valor de energía superior a la del estado fundamental ρ_0 . Esta variación tiene la finalidad de

introducir funciones con parámetros a minimizar, de modo que se obtengan densidades cada vez más cerca del valor fundamental. En sistemas cristalinos el funcional de energía propuesto es:

$$E[\rho] = F[\rho] + V_{ext}[\rho], \quad (\text{II.3})$$

donde $V_{ext}[\rho]$ se conoce como una función explícita de la densidad [31],

$$V_{ext}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (\text{II.4})$$

siendo $v(\mathbf{r})$ el potencial coulombiano de los núcleos con carga Z_A en la posición \mathbf{R}_A ,

$$v(\mathbf{r}) = - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}. \quad (\text{II.5})$$

El término $F[\rho]$ en la ecuación (II.3) es el funcional de la energía de las contribuciones cinéticas, de interacción electrón-electrón y la interacción de intercambio-correlación, que describe los efectos mecánico-cuánticos de la interacción de espines [31]:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (\text{II.6})$$

En esta última ecuación, $V_{ee}[\rho]$ representa la contribución debido a la repulsión electrón-electrón, también llamado potencial de Hartree, y está dado por:

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}. \quad (\text{II.7})$$

Los términos restantes que quedan sin definir son $T[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$, los cuales son definidos a través de las ecuaciones de Kohn-Sham.

II.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

En 1965 Kohn-Sham establecieron un método práctico para obtener la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y la energía del sistema. Para ello, plantearon un funcional de un sistema

ficticio de n electrones no interactuantes que experimentan entre ellos la misma función de energía potencial [32], de manera que los términos $T[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$ de la ecuación (II.6) puedan ser determinados. De esta forma, considerando a los electrones no interactuantes $T[\rho]$ queda definido como:

$$T[\rho] = \sum_i^n -\frac{1}{2} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{II.8})$$

Así, con estas consideraciones, la ecuación (II.3) resulta:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (\text{II.9})$$

Aplicando el principio variacional (ecuación (II.2)),

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left[E[\rho] - \epsilon \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = 0, \quad (\text{II.10})$$

se tiene:

$$\frac{\delta T[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \epsilon, \quad (\text{II.11})$$

siendo ϵ un multiplicador de Lagrange que impone la condición: $n = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, en el que n es el número de partículas [30]. El resultado anterior conlleva a las ecuaciones de Kohn-Sham, en donde se define el potencial efectivo del sistema $v_s(\mathbf{r})$ como:

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (\text{II.12})$$

El cual, junto al operador de la energía cinética, describe el movimiento electrónico bajo un potencial efectivo generado por los iones y los demás electrones:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{II.13})$$

siendo

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (\text{II.14})$$

Las funciones ψ_i son las n soluciones de menor energía de la ecuación de Kohn-Sham, a partir de las cuales, se obtienen la densidad electrónica del estado base:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{II.15})$$

Para el caso de sistemas con espín polarizado, el funcional se convierte en un funcional de la densidad de espín [29], es decir $E = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$, donde

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow(\mathbf{r}), \quad (\text{II.16})$$

siendo la magnetización definida por:

$$m(\mathbf{r}) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_\downarrow(\mathbf{r}). \quad (\text{II.17})$$

En estas condiciones, lo único que cambia en el potencial efectivo (ecuación II.12) es el potencial de intercambio-correlación $v_{xc}(\mathbf{r})$, volviéndose función de la orientación del espín σ :

$$v_{xc,\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})}. \quad (\text{II.18})$$

Así, las ecuaciones de Kohn-Sham para sistemas con espín polarizado resultan:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc,\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad (\text{II.19})$$

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i^n \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})\psi_{i\sigma}(\mathbf{r}). \quad (\text{II.20})$$

De los términos del funcional de Kohn-Sham, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es el único que no se conoce exactamente; para su uso práctico se debe recurrir a aproximaciones que permitan expresar el funcional de intercambio y correlación en términos de la densidad electrónica

[32]. En la próxima sección se definen los potenciales y energías de correlación que son utilizados en este trabajo.

II.1.3. Aproximaciones a la energía de intercambio-correlación

Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

Esta aproximación utiliza la densidad ρ y el gradiente local de la densidad $\nabla\rho$ para incorporar la información sobre los electrones alrededor de los núcleos atómicos de la red, de manera que permite tener información precisa sobre la energía total del sistema y sus propiedades estructurales. En la GGA, $E_{xc}[\rho]$ se define como:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho, |\nabla\rho|) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{II.21})$$

Dentro de la aproximación GGA se trabaja en el esquema Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [33] que considera las contribuciones locales y alrededor de los puntos de evaluación mediante un gradiente, lo que permite corregir los efectos de inhomogeneidad del sistema [5] y mejora la precisión de las propiedades del estado fundamental de los metales de transición $3d$ [29]. Por lo tanto, en la ecuación (II.21) el término ϵ_{xc} está dado por:

$$\epsilon_{xc}^{GGA} = E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (\text{II.22})$$

donde E_x^{PBE} es la energía de intercambio, definida como:

$$E_x^{PBE} = \int \rho \epsilon_x^{unif} F_s(s) d^3\mathbf{r}, \quad (\text{II.23})$$

con

$$\epsilon_x^{unif} = -3k_F/4\pi \quad (\text{II.24})$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa}, \quad (\text{II.25})$$

donde $k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$ y $s = |\nabla\rho|/2k_F\rho$ es un gradiente adimensional que mide cuán rápido ρ varía en las escalas de la longitud de onda local de Fermi $2\pi/k_F$. $F_x(s)$ es un factor de realce polarizado de espín [4] y ϵ_x^{unif} es la energía de intercambio-correlación por partícula de un gas de electrones con densidad de espín uniforme.

Los valores de μ y κ son 0.219 y 0.804, respectivamente, y estos se mantienen constantes para preservar una buena descripción de la energía de intercambio-correlación en la respuesta lineal del gas uniforme [34].

E_c^{PBE} es la energía de correlación, definida como:

$$E_c^{PBE} = \int \rho[\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d^3\mathbf{r}. \quad (\text{II.26})$$

Siendo r_s el radio local de Wigner-Seitz, $(3/4\pi\rho)^{\frac{1}{3}}$, $\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/\rho$, es la polarización relativa de espín y $t = |\nabla\rho|/2\phi k_s\rho$ es un gradiente adimensional de densidad que mide cuán rápido ρ varía en las escalas de la longitud de onda local de Thomas-Fermi $1/k_s$. La función $\phi(\zeta) = [(1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 + \zeta)^{\frac{2}{3}}]/2$ es un factor de escala de espín [35] y $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ es el número de onda de la proyección de Thomas-Fermi ($a_0 = \hbar^2/me^2$) [5]. $H(r_s, \zeta, t)$ es el gradiente de la contribución y se expresa como:

$$H = \gamma\phi^3 \ln \left[1 + \frac{1}{2}t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right], \quad (\text{II.27})$$

donde A es un factor que ajusta el valor de H cuando se alcanzan los límites $t \rightarrow \infty$ y $t \rightarrow 0$ [5], y queda definido por la siguiente ecuación:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-(\epsilon_c^{unif}/\gamma\phi^3)} - 1}. \quad (\text{II.28})$$

Con $\gamma = 0.031$, $\beta = 0.066$ y $\epsilon_c^{unif} = 0.0497$ [4].

Potencial Tran-Blaha

Este potencial es utilizado específicamente para los cálculos de estructura de bandas y densidad de estados, debido a que en él se emplean datos semi-empíricos que proporciona mayor exactitud en los valores de brecha de bandas para materiales semiconductores. Por lo tanto, la función $v_{xc,\sigma}(\mathbf{r})$ de la ecuación (II.19) es:

$$v_{xc,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}}, \quad (\text{II.29})$$

donde $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ está dada por la ecuación (II.20) [6] y $t_\sigma(\mathbf{r})$ es la densidad de energía cinética, que se expresa como:

$$t_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.30})$$

y $v_{x,\sigma}^{BR}$ es el potencial Becke-Roussel [36], definido como:

$$v_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right), \quad (\text{II.31})$$

siendo $x_\sigma \equiv (\rho_\sigma, \nabla \rho, \nabla^2 \rho, t_\sigma)$ [6] y b_σ está dada por:

$$b_\sigma = \left(\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi \rho_\sigma} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{II.32})$$

El término c de la ecuación (II.29) está en términos del volumen de la celda unidad $V_{c.u.}$ y se define por la siguiente ecuación:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{c.u.}} \int_{c.u.} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 r' \right), \quad (\text{II.33})$$

en la cual α y β son dos términos semi-empíricos que minimizan el error de la brecha de banda [6].

II.1.4. Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, en este trabajo se utiliza el método LAPW, de sus siglas en inglés *Linearized Augmented Plane Wave* desarrollado por Andersen en 1975. El método consiste en introducir un conjunto de funciones bases que se adaptan al sistema cristalino, dividiendo la celda unidad en dos regiones: una región central y esférica, que contiene el núcleo atómico y una región intersticial, como lo ilustra la figura (II.1).

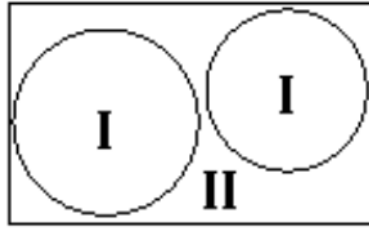


Figura II.1: División de la celda unidad en: (I) esferas atómicas y (II) regiones intersticiales.

En cada una de las regiones se utilizan diferentes funciones de onda que se ajustan al potencial en esa zona. En la región central, el potencial y las funciones de onda son similares a las ecuaciones de Schrödinger atómicas, que corresponden a esferas atómicas no solapadas denominadas esferas *Muffin Tin*, mientras que en la region intersticial se utilizan ondas planas.

Para una esfera atómica i de radio $\mathbf{r} = R_{MT}$, las funciones de onda base que se consideran son:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}u_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)]Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (\text{II.34})$$

donde $u_l(r, E_l)$ es la solución de la ecuación radial de Schrödinger para la energía E_l , y número cuántico azimutal l , $\dot{u}_l(r, E_l)$ es la derivada de u_l evaluada en E_l . Los coeficientes A_{lm} y B_{lm} son determinados exigiendo que sean continuos y coincidan con las funciones correspondientes de la región intersticial [6].

En la región (II), para $\mathbf{r} > R_{MT}$ se utilizan ondas planas,

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{II.35})$$

donde $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$; siendo \mathbf{K}_n los vectores recíprocos de la red, \mathbf{k} el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin, y Ω es el volumen de la celda unidad.

Las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuaciones (II.19), (II.20)) son escritas en términos de este conjunto de bases LAPW, donde siguiendo el método de variación lineal, estas resultan:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}). \quad (\text{II.36})$$

Los coeficientes c_n se determinan a través del principio de variación de Rayleigh-Ritz.

Finalmente, la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham implica un cálculo autoconsistente e iterativo que se divide en los siguientes pasos:

1. Iniciar con una estimación de la densidad.
2. Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.
3. Calcular la densidad.
4. Si la densidad calculada no es autoconsistente con la densidad inicial, se repiten los pasos anteriores hasta llegar a la convergencia.

En otras palabras, la energía del estado fundamental se determina una vez que las ecuaciones (II.19) y (II.20) reproduzcan la densidad inicial.

Toda la serie de cálculos descritos se realizó a través del paquete computacional WIEN2k. Este programa aplica los métodos y ecuaciones de la Teoría del Funcional de la Densidad para el estudio de las características de los sólidos. La descripción del programa, así como los procedimientos a seguir para calcular las propiedades de las aleaciones son especificados en la siguiente sección.

II.2. WIEN2k

El *software* WIEN2k es un entorno de modelado y simulación por computadora diseñado para realizar cálculos de estructura electrónica en sólidos cristalinos. En él se utilizan ondas planas aumentadas bajo el esquema de la teoría del funcional de la densidad. Está escrito en FORTRAN 90 y puede funcionar en cualquier plataforma de Linux o Mac. En esta investigación se trabajó en el sistema operativo Ubuntu 18.04 con un CPU Intel Core i3-3220 3.30 GHz, de 2 núcleos, 4 hilos y 4 GB de memoria RAM. A continuación se describen las diferentes fases que se ejecutan en el programa WIEN2k y se explica los aspectos básicos relacionados con sus funciones.

II.2.1. Fase de inicialización

La fase de inicialización del programa comienza construyendo un archivo de extensión `.struct`, en él se define la estructura cristalina, donde son especificados los átomos de la aleación con su número atómico, posiciones espaciales, con una primera estimación de los parámetros de red y los radios de la esfera atómica o *Muffin tin* (R_{MT})[37].

El próximo paso consiste en estimar la densidad electrónica inicial, para ello se ejecuta el script `init_lapw` que se encarga de calcular la posición de los vecinos atómicos más cercanos, y verificar que las esferas atómicas definidas por los radios R_{MT} no se solapen. De encontrarse este inconveniente, se deben especificar valores distintos hasta encontrar los valores más óptimos que cumplan con la condición de no solapamiento, así como con el criterio de convergencia que será definido más adelante.

A continuación se determina el grupo espacial al cual pertenece el compuesto y se realizan las operaciones de simetría, obteniendo de igual manera los coeficientes l , m de la expansión de la ecuación atómica dentro de la esfera *Muffin tin* descrita por expresión (II.34).

Con la información descrita, se generan las densidades y potenciales atómicos

correspondientes para producir el arreglo de vectores \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin, considerándose en esta investigación los primeros 1000 puntos del espacio recíproco que cumplan la relación $R_{MT} \cdot K_{max} = 7$, siendo K_{max} la magnitud del vector recíproco más grande.

II.2.2. Ciclo autoconsistente

La segunda fase consiste en el ciclo de autoconsistencia (SCF) que se da a partir de un bucle, iniciando con la densidad electrónica calculada en la fase anterior. En este sentido, es en esta sección en las que son resueltas las ecuaciones de Kohn-Sham que se hacen referencia en las expresiones (II.13) y (II.36).

El paquete incluye un formato donde se eligen las opciones que se deben considerar, entre ellas, se encuentra la elección del criterio de convergencia de energía y/o carga. En este trabajo se utilizó un criterio de convergencia de energía de 0.0001 Ry para obtener los resultados con un nivel de precisión de hasta 4 cifras significativas. Los cálculos fueron realizados sobre sistemas magnéticos, en los cuales se efectúan las siguientes operaciones para cada orientación de espín:

1. Calcular el potencial efectivo (ecuación (II.12)) correspondiente a la densidad calculada en la fase de inicialización.
2. Generar los valores y vectores propios que resultan de la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, que representan la estructura de bandas del sistema.
3. A partir de los vectores propios generados, producir una nueva densidad electrónica en los estados de valencia. De igual modo, se calcula el nivel de energía de Fermi.
4. Obtener los estados *core* correspondientes a las esferas atómicas *Muffin tin*; calcular los autovalores del núcleo y la contribuciones nucleares a las fuerzas atómicas.

5. Combinar los valores y vectores propios de los estados de valencia y del *core* para generar la nueva densidad del sistema. Luego, comparar esta densidad con la densidad electrónica inicial, de manera que si la densidad converge, se detiene el cálculo, de lo contrario se genera un nuevo ciclo utilizando la densidad hallada.

II.2.3. Cálculo de propiedades

Una vez se alcance la convergencia, se procede a calcular las propiedades de interés, que en este caso vienen siendo la energía y las constantes de red en el equilibrio, la densidad de estados (DOS), la estructura de bandas y el momento magnético total. A continuación, se exponen los procedimientos realizados para obtener tales propiedades, tomando como inicio la búsqueda del estado de equilibrio energético de las aleaciones.

Optimización de parámetros

La optimización de parámetros consiste en hallar el estado de equilibrio del sistema; para ello, se varía el volumen del cristal y se evalúa la energía total en cada cambio, tomando como referencia para cálculos posteriores, el volumen que corresponda al estado energético más bajo.

Para realizar la optimización dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad, se crean estructuras cuyos parámetros de red a_0 y volúmenes de celda unidad $V_{c.u.}$ han cambiado un -10 %, -5 %, 5 % y 10 % de su valor inicial. En cada cambio estructural se realiza el ciclo de autoconsistencia descrito en la sección anterior con la finalidad de observar donde se encuentra la mínima energía, siguiendo como orden la ecuación de estado de Murnaghan [38]:

$$E(V_{c.u.}) = E_0(V_{c.u.}) + \frac{BV_{c.u.}}{B'(B' - 1)} \left[B \left(1 - \frac{V_o}{V_{c.u.}} \right) + \left(\frac{V_o}{V_{c.u.}} \right)^{B'} - 1 \right], \quad (\text{II.37})$$

donde $B = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V}$ es el módulo de compresibilidad, B' es la derivada de B con respecto a la presión y V_0 es el volumen de equilibrio.

Los cálculos son realizados a través del programa OPTIMIZE, el cual genera unos archivos de salida que indican los valores resultantes de V_0 , a_0 , B , B' y la energía E_0 cuando el sistema se encuentra en su estado base.

Densidad de estados

La densidad de estados proporciona el número de estados con energía comprendida entre E y $E + dE$, y es equivalente a la distribución de probabilidad de existencia de los estados en el rango de energía establecido [39]. En la DFT, esta propiedad es calculada por medio de la siguiente ecuación:

$$D(E) = \sum_i \frac{1}{4\pi^3} \int_{ZB} \delta(E - E_{i\mathbf{k}}) d\mathbf{k}, \quad (\text{II.38})$$

donde la notación ZB indica que la integración se hace sobre la primera Zona de Brillouin (ZB) definida por los vectores recíprocos \mathbf{k} . La integración se hace siguiendo el método del tetraedro modificado de Blöchl [40], que consiste en dividir ZB en tetraedros limitados por los puntos de altas simetría, en los que están definidos los vectores \mathbf{k} [41].

A partir de $D(E)$, se fija el nivel de energía de Fermi (E_F) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$N_{val} = \int_{-\infty}^{E_F} D(E) dE, \quad (\text{II.39})$$

donde N_{val} es el número de electrones de valencia. El programa TETRA de WIEN2k emplea todas estas ecuaciones cuyos resultados sirven de base para la visualización de la densidad total y parcial de estados.

Estructura de bandas

Como se mencionó en la sección II.1.3, en el cálculo de estructura de bandas se utiliza el potencial Tran-Blaha. Para ello, se ejecuta el comando `init_mbj_lapw` que muestra en la interfaz w2web una serie de pasos a seguir para incorporar el potencial definido por la ecuación (II.29) en el cálculo autoconsistente de la densidad electrónica.

Al conseguir la solución con el potencial TB incluido, la representación de la estructura de bandas es obtenida al graficar los autovalores ϵ_i de la ecuación de Kohn-Sham (ecuación (II.13)) en función del arreglo de vectores \mathbf{k} , definidos a lo largo de las direcciones de alta simetría de las primeras zonas de Brillouin [41]. Estas direcciones fueron especificadas en la tabla I.2.

II.2.4. Análisis de datos

Para sustraer los valores de energía total, momento magnético y brecha de banda se utiliza el programa *analyse*, que se encuentra en el menú *Utilities*. Este programa realiza una búsqueda dentro del archivo de extensión `.scf` que se genera al finalizar el ciclo autoconsistente. Las opciones de búsqueda para este caso fueron:

- ENE: Energía total del sistema, expresada en unidades Rydberg.
- GAP: Valor de brecha de banda, expresado en eV.
- MMTOT: Momento magnético total por celda unidad, expresado en μ_B .
- MMIxx: Momento magnético del átomo xx, expresado en μ_B .
- MMINT: Momento magnético en la región intersticial, expresado en μ_B .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados son presentados en el siguiente orden: en la primera parte se muestra la optimización de parámetros para la celda unidad de los elementos Ni, Cu, Zn, V y Sb. Los datos obtenidos sirven de base para calcular el valor de energía por átomo (E_a) que es utilizada posteriormente en el cálculo de la energía de formación. A continuación se presentan las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de las aleaciones XVSb con X=Ni, Cu y Zn para las diferentes configuraciones atómicas descritas en la sección I.1.1, en donde se usa la notación XVSb- α , XVSb- β y XVSb- γ para referirse a los tipos de arreglos atómicos respectivos.

III.1. Optimización de parámetros de X, V y Sb (X=Ni, Cu, Zn)

Antes de realizar los cálculos de propiedades previstos para las aleaciones cuasi-Heusler XVSb con X=Ni, Cu y Zn, se optimizaron las estructuras cristalinas de los elementos que la conforman con la finalidad de obtener información sobre su estabilidad energética. Los parámetros E_0 , B , B' , V_0 , a_0 y E_a se muestran en la tabla II.2.3, según estos datos, de los elementos que ocupan los sitios X en la aleación XVSb, Zn es el de menor energía y el menos resistente a la compresión cuando es sometido a presión: $B(Zn) < B(Cu) < B(Ni)$. Asimismo se observa que los átomos de Ni, Cu, y V tienen altos valores de B, mientras que Zn y Sb tienen un módulo de compresibilidad más bajo. En el caso del zinc, el bajo valor de B puede atribuirse a su red cristalina de tipo hexagonal, la cual es por naturaleza menos compacta que el resto de redes cúbicas. Por otro lado, a pesar de que los átomos de antimonio se ordenan en una red *fcc*, el elemento tiene un alto número atómico ($Z=51$) que hace que su capacidad de compresión sea reducida.

Los elementos Ni, Cu, Zn y V poseen configuración electrónica *3d* y se ubican en el grupo de metales de transición, tienen comportamiento metálico y un momento magnético

nulo, a excepción del níquel que tiene un m_T de $0.667 \mu_B$ (ver apéndices A y B). Por otra parte, el antimonio es un elemento de configuración sp , y al igual que los anteriores, es metálico, resistente a la compresión y energéticamente estable debido a que E_a es negativa.

Tabla III.1: Propiedades estructurales de Ni, Cu, Zn, V y Sb.

Elemento	Tipo de red	E_0 (eV)	$V_{c.u.}$ (u.a. ³)	B (GPa)	B'	E_a (eV)
Ni	fcc	-41382.96	73.89	192.05	5.10	-10348.22
Cu	fcc	-45036.35	81.41	154.81	5.32	-11260.21
Zn	hcp	-97749.86	204.00	74.96	5.47	-48874.93
V	bcc	-25832.32	90.70	183.91	3.96	-12916.16
Sb	fcc	-176278.83	174.75	71.08	5.59	-44069.67

III.2. Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de XVsb (X=Ni,Cu,Zn)

III.2.1. NiVSb

Propiedades estructurales

Durante la etapa de construcción de la celda unidad fueron especificados diferentes valores para los radios atómicos de las esferas *Muffin tin* de cada elemento constituyente, probándose en cada caso que ninguna de estas esferas solapara a una esfera vecina y que además cumpliera con el criterio de convergencia de energía definido en la sección II.2.2. A través de numerosas pruebas se determinó que la única combinación que logró satisfacer estos requisitos fue: $R_{MT}(\text{Ni}) = R_{MT}(\text{V}) = R_{MT}(\text{Sb}) = 2 \text{ u.a.}^3$, para todas las fases de la aleación.

El cambio de energía de NiVSb en función de $V_{c.u.}$ para las fases α , β y γ se ilustran en las figuras III.1, III.2 y III.3

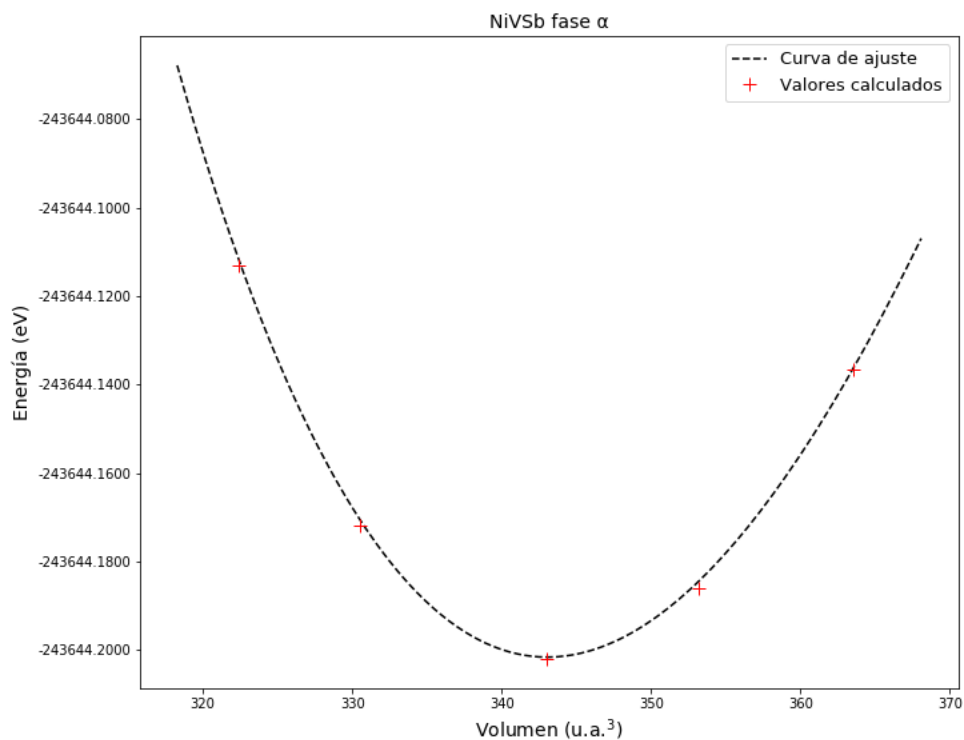


Figura III.1: Energía total en función del volumen de la celda unidad de NiVSb- α .

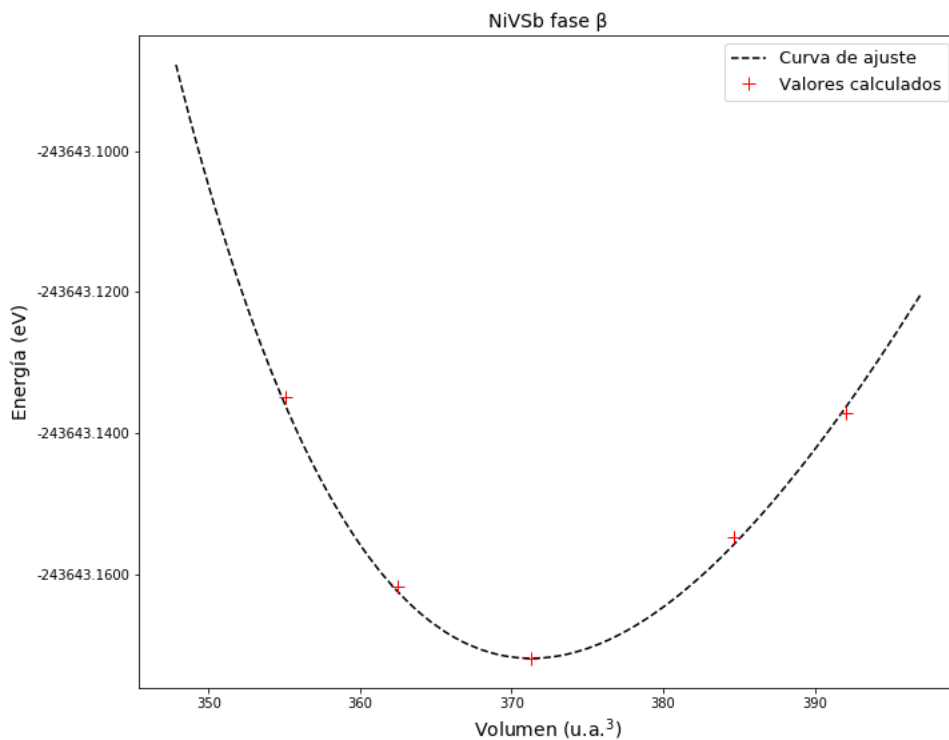


Figura III.2: Energía total en función del volumen de la celda unidad de NiVSb- β .

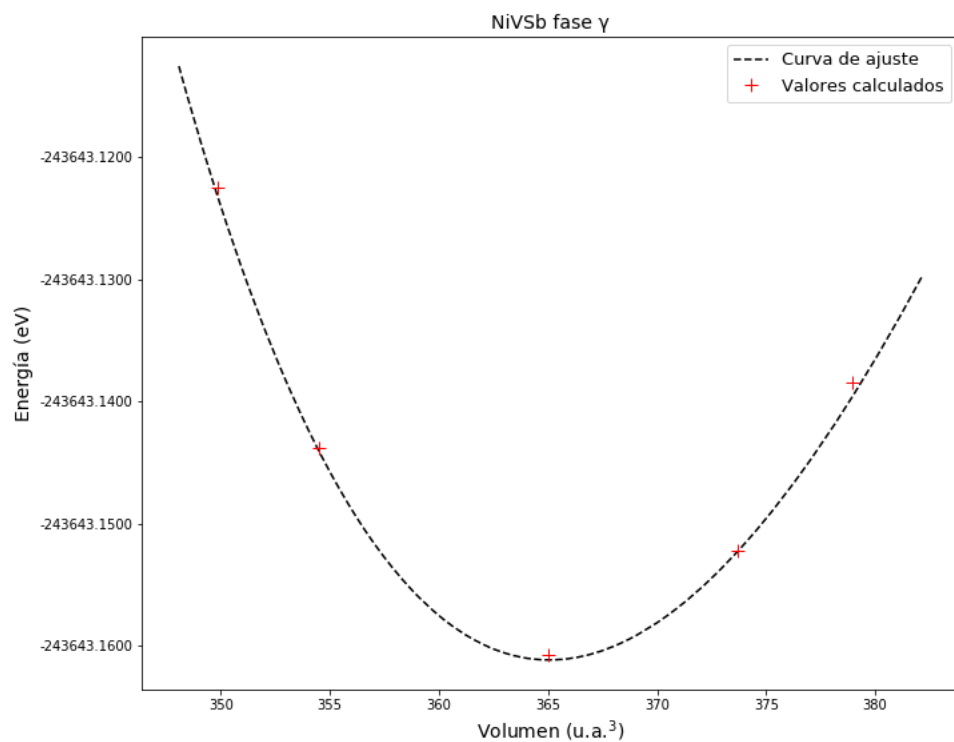


Figura III.3: Energía total en función del volumen de la celda unidad de NiVSb- γ .

Las figuras anteriores muestran que la fase α resulta la de menor energía. Sin embargo, como se observa en la tabla III.2 todas las fases tienen valores E_0 casi idénticos, diferenciándose únicamente en los decimales. Por otra parte, se observa que tanto los valores E_0 y a_0 para NiVSb- α se asemejan a los resultados reportados por Mokhtar *et al.*: $E_0 = -243644.9905$ eV y $a_0 = 5.7860$ Å[7].

De igual manera, para las otras fases de NiVSb también se determina un incremento de a_0 que puede deberse a la forma en cómo los distintos átomos se ordenan dependiendo de la fase considerada. No obstante, estos valores se encuentran dentro de los rangos de intervalos registrados para aleaciones Cuasi-Heusler, según se expuso en la sección I.1.4.

Tabla III.2: Propiedades estructurales de NiVSb.

Fase	E_0 (eV)	V_0 (u.a. ³)	a_0 (Å)	B (GPa)	B'	E_{form} (eV)
α	-243644.2014	343.0648	5,8843	133.1699	6.5244	-14.9009
β	-243643.1714	371.2928	6.0375	86.0466	14.2671	-14.7975
γ	-243643.1605	369.0531	6.0033	104.7026	13.4430	-14.7961

El volumen de la celda unidad en el equilibrio se va reduciendo conforme la fase ocupa un nivel energético más bajo, por lo que $V_0(\alpha) < V_0(\gamma) < V_0(\beta)$ y, debido a la relación entre V_0 y a_0 (ecuación (I.2)) se tiene la misma regresión con el parámetro de red. Por otra parte, el módulo de comprensibilidad resulta ser inversamente proporcional a a_0 , es decir, $B(\alpha) > B(\gamma) > B(\beta)$, cambiando a distintas tasas en todas las fases. En este sentido, se encuentra que la fase α es la más resistente a la deformación ya que además de tener el módulo de comprensibilidad más alto, su derivada muestra que este módulo es el que menos varía con el cambio de presión ($B'(\alpha) < B'(\gamma) < B'(\beta)$).

Finalmente, se tiene que las energías de formación son negativas, por lo que la aleación NiVSb es estable para las distintas configuraciones atómicas.

Propiedades eléctricas

En las figuras III.4 y III.5 se muestra la densidad de estados y la estructura de bandas de la aleación NiVSb para la fase α , respectivamente. En la densidad de estados se observa cómo cambia el comportamiento de la aleación con la orientación del espín: en la dirección *up* se tiene una gran contribución de estados por parte de los orbitales *d* del vanadio alrededor de nivel de Fermi, haciendo que la aleación se comporte como un metal; mientras que en la dirección *down*, los estados del vanadio se ubican en más altas energías, presentándose en el nivel de Fermi una ausencia de estados que es característico de materiales semiconductores.

Asimismo, en la estructura de bandas de NiVSb- α , se confirma el comportamiento semimetálico que revela la densidad de estados de la aleación. En la dirección de espín *down* se encuentra una brecha de banda propia de materiales semiconductores, la brecha tiene una energía de 0.452 eV y comienza en la banda de valencia más alta, ubicada en el punto Γ , y se extiende hasta la banda de conducción más baja, situada en X, por lo que la brecha de banda es de tipo indirecta ya que se extiende a lo largo de dos direcciones diferentes en el espacio recíproco. Para la orientación *up* existe solapamiento entre la bandas de conducción y de valencia a lo largo del nivel de Fermi, y por lo tanto la aleación es conductora en estas condiciones.

El resultado anterior es similar al obtenido por Ghimire *et al.* [24] a través del método *FP-LAPW*, quienes determinaron una brecha de banda de 0.49 eV para la aleación NiVSb. La pequeña diferencia de magnitud con el valor aquí mostrado puede deberse al método de cálculo efectuado.

Diversos autores han señalado que la razón de este comportamiento semimetálico se debe a la interacción de los orbitales. Para una orientación (en este caso *up*) los orbitales *3d* de los metales de transición Ni y V forman una banda común en el nivel de Fermi, mientras que en el caso contrario los orbitales *3d* del sitio Y (en este caso los del vanadio) adquieren energía y causan una discontinuidad de estados. Una causa de este aumento

de energía puede encontrarse si se considera que el alineamiento de los espines en una misma dirección, hace que se produzca un pequeño campo magnético en los átomos de Ni y V, en donde si ambos campos se acoplan, el resultado es la formación de una banda común; mientras que en el caso contrario, el desacoplamiento desplaza internamente los estados ocupados, ubicándolos en un nivel de energía distinto al que se encontraban inicialmente.

A energías por debajo del nivel de Fermi, del rango de -2 a -3 eV aproximadamente, la contribución de estados por parte de los orbitales $3d$ del níquel en la aleación NiVSb- α es predominante, mientras que en el intervalo de -4 a -6 eV se observa la presencia de estados s y d de Ni, y estado p de Sb.

La densidad de estados y estructura de bandas de las fases β y γ de la aleación NiVSb se muestran en las figuras III.6, III.7, III.8, y III.9, respectivamente. Las gráficas correspondientes señalan que las aleaciones NiVSb- β y NiVSb- γ tienen características comunes: En ambas fases, la mayor contribución de estados en el nivel de Fermi es por parte de los orbitales d del vanadio para la dirección up y de los orbitales d del níquel para la dirección $down$. A energías alrededor de -2eV se tiene una gran contribución de los orbitales d de Ni mientras que a energías por encima del nivel de Fermi existe una presencia importante de orbitales d de V para ambas configuraciones atómicas.

La estructura de bandas de NiVSb- β y NiVSb- γ exhiben un comportamiento metálico en las dos direcciones de espín, es decir, no se encontraron brechas de bandas sino una superposición de las bandas de valencia y conducción en el nivel de Fermi, por lo tanto, para las configuraciones atómicas β y γ , las aleaciones no tienen la característica semimetálica deseada.

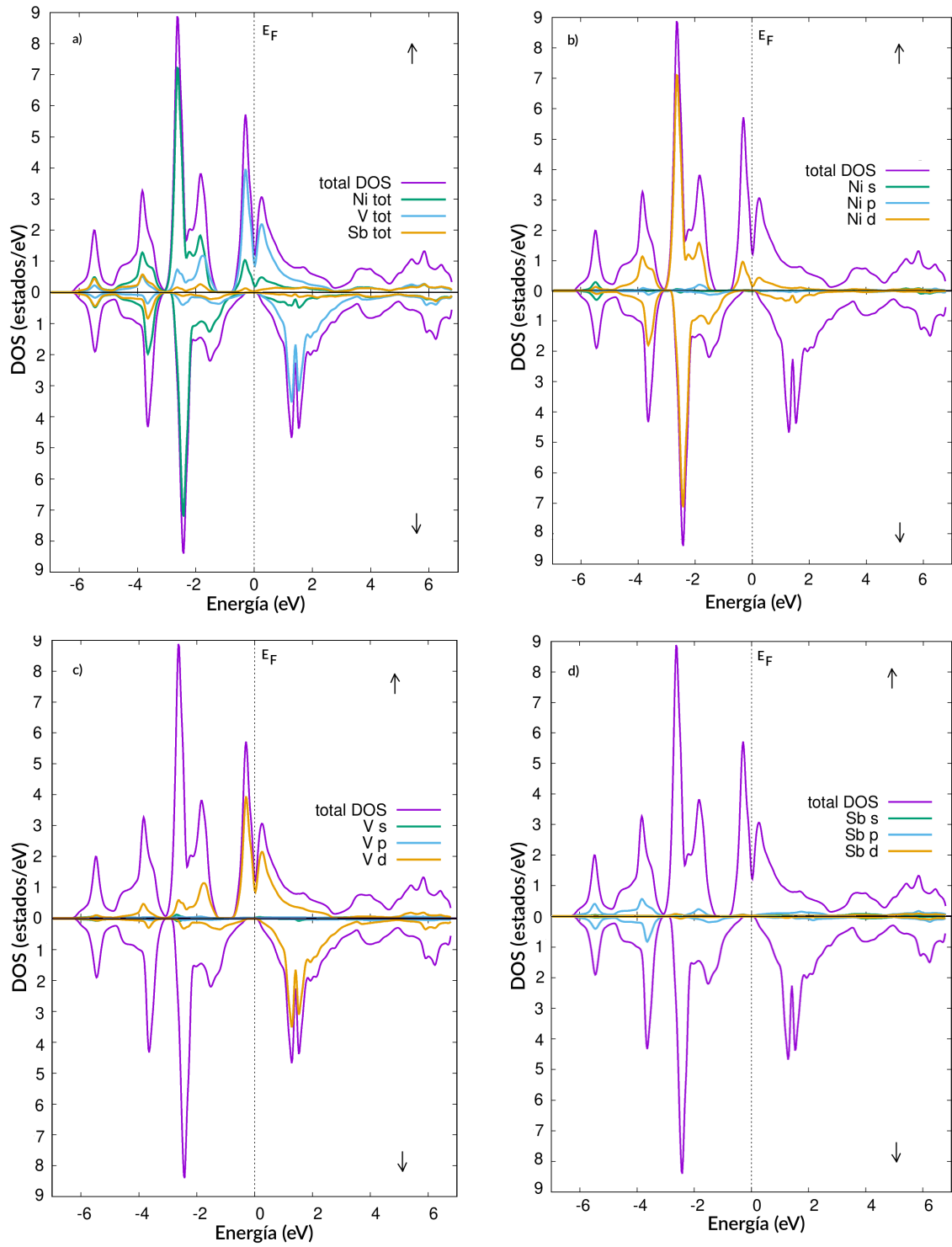


Figura III.4: Densidad de estados para polarización de espín *up* y *down* de NiVSb- α .

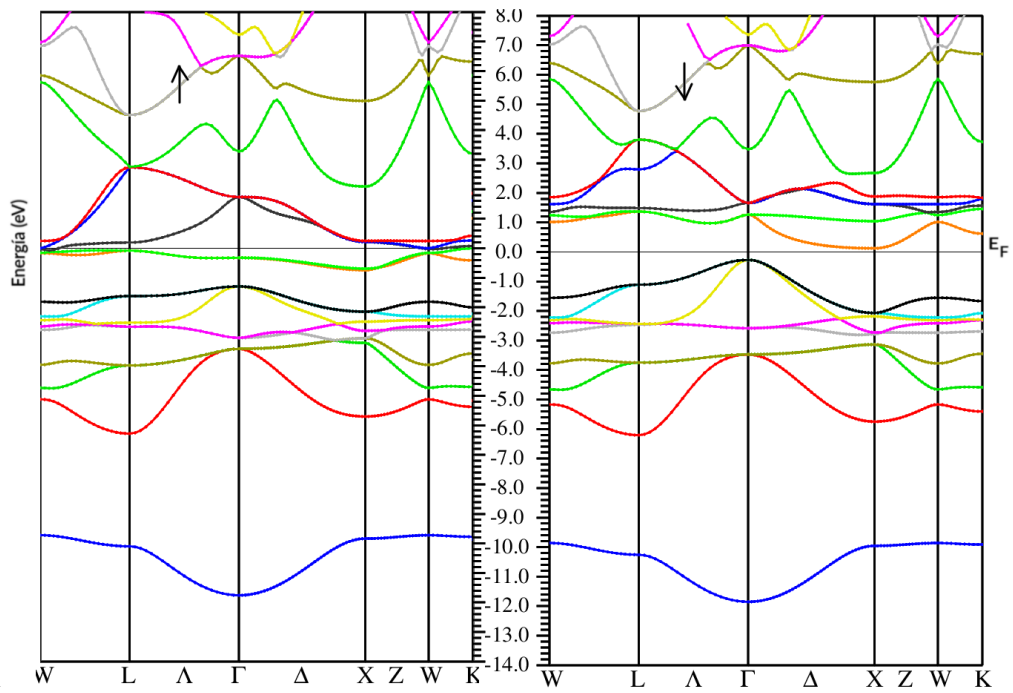


Figura III.5: Estructura de bandas de NiVSb- α para polarización de espín *up* y *down*.

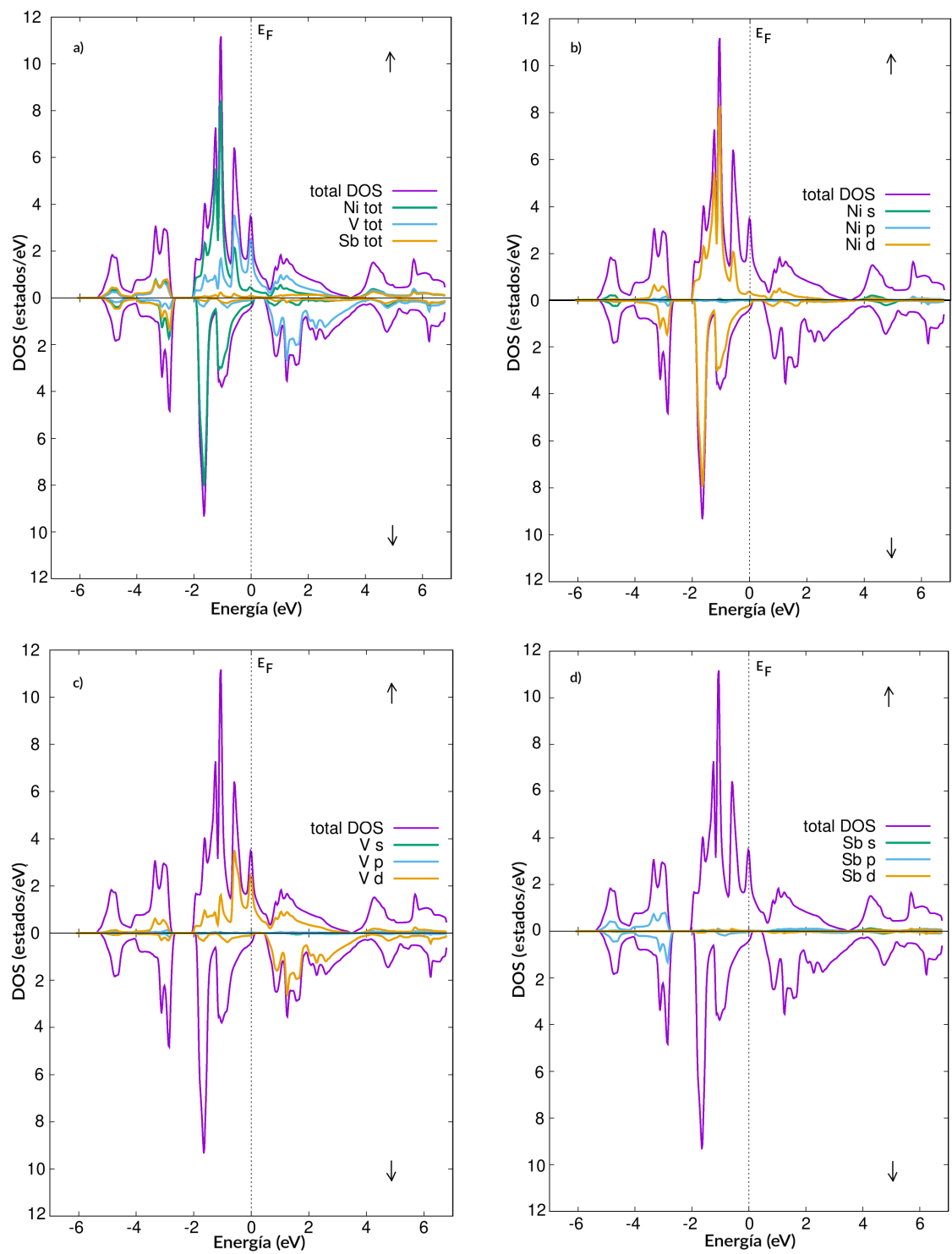


Figura III.6: Densidad de estados para polarización de espín up y $down$ de $\text{NiVSb-}\beta$.

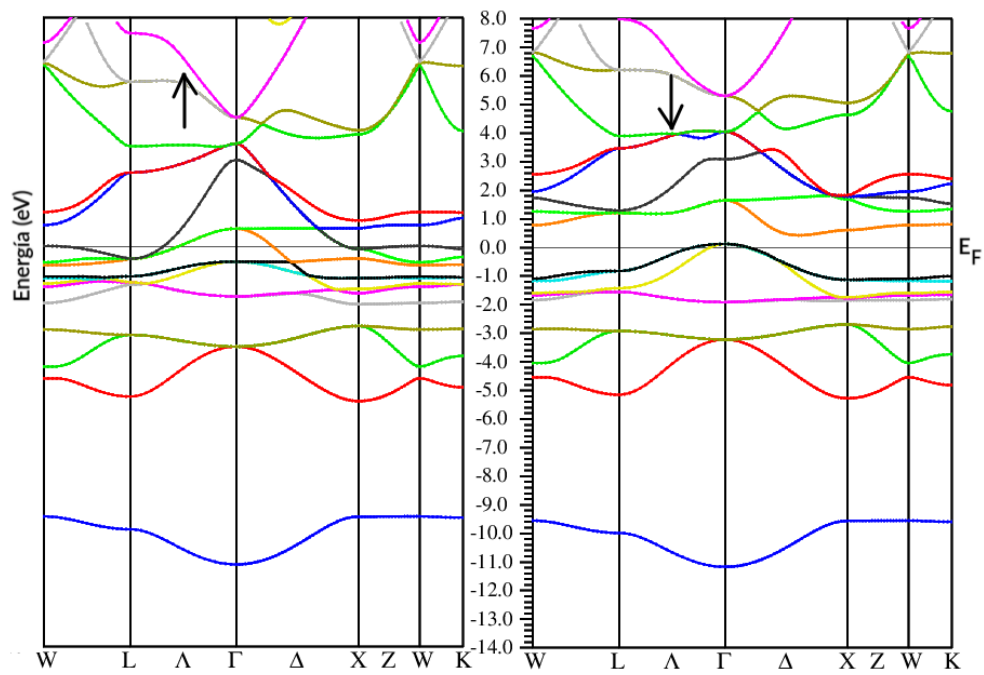


Figura III.7: Estructura de bandas de NiVSb- β para polarización de espín *up* y *down*.

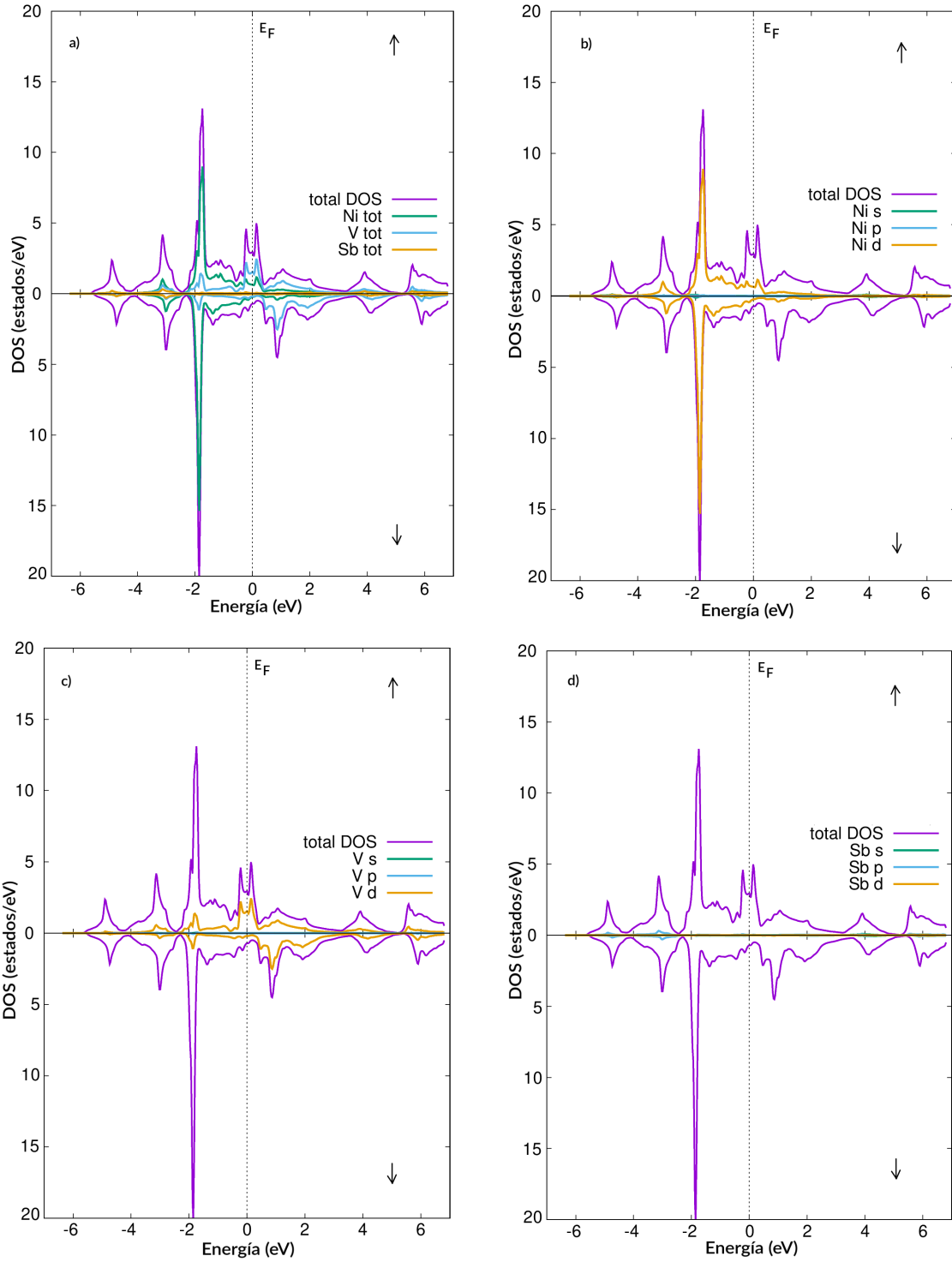


Figura III.8: Densidad de estados para polarización de espín *up* y *down* de NiVSb- γ .

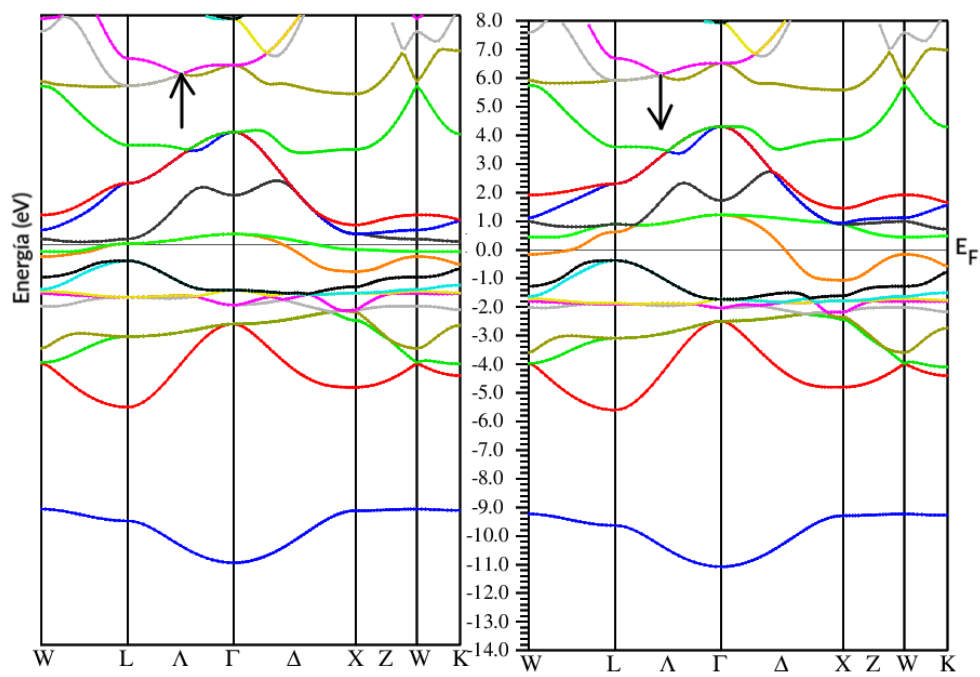


Figura III.9: Estructura de bandas de NiVSb- γ para polarización de espín up y $down$.

Propiedades magnéticas

Como se mencionó en la sección II.1.2, la magnetización es una propiedad que está relacionada con la densidad electrónica por medio de la ecuación (II.17), ya que involucra la existencia de espines alineados en una misma dirección, que forman un momento magnético distinto de cero. En este tipo de sistemas, la existencia de asimetría en la DOS, junto a un momento magnético total positivo, o sea $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) > \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, implica un ordenamiento de tipo ferromagnético [42]. Así, al examinar la densidad de estados de cada configuración atómica se observa que esta aleación cumple con la primera característica de asimetría. El momento magnético total, así como los momentos individuales, son presentados en la tabla III.3.

Tabla III.3: Momentos magnéticos de NiVSb, expresados en unidades μ_B .

Fase	m_{Ni}	m_V	m_{Sb}	m_{Int}	m_{Tot}
α	0.05541	1.87177	-0.07989	0.15279	2.00009
β	-0.26794	2.16773	-0.08017	0.24805	2.06766
γ	-0.28439	0.88409	-0.01829	0.32899	0.91039

El número de electrones de valencia por átomo de NiVSb viene dado por la suma de valencia de los elementos constituyentes de la aleación, es decir $N_V = 10 + 5 + 5 = 20$ (ver apéndice A y B). Por lo que según la regla de Slater-Pauling (ecuación (I.8)) el momento magnético total debería ser $m_T = 20 - 18 = 2\mu_B$, y es esto lo que precisamente se obtiene en las fases α y β de NiVSb. En este aspecto, los resultados obtenidos para las configuraciones α y β se ajustan a los que se reportan en las referencias [7] y [24].

III.2.2. CuVSb

Propiedades estructurales

Mediante numerosas pruebas se determinaron que los radios R_{MT} de las esferas atómicas dentro de la celda unidad que arrojaban un resultado congruente con el criterio de

convergencia de energía y que además cumple con la condición de no solapamiento entre esferas vecinas, fueron aquellos en los que $R_{MT}(\text{Cu}) = R_{MT}(\text{V}) = R_{MT}(\text{Sb}) = 2$ u.a.³ para todas las fases de la aleación.

El cambio de energía de CuVSb en función de $V_{c.u.}$ para las fases α , β y γ se ilustran en las figuras III.10, III.11 y III.12, respectivamente; estas muestran que la fase α resulta el estado más bajo del sistema, y por lo tanto, su estado fundamental.

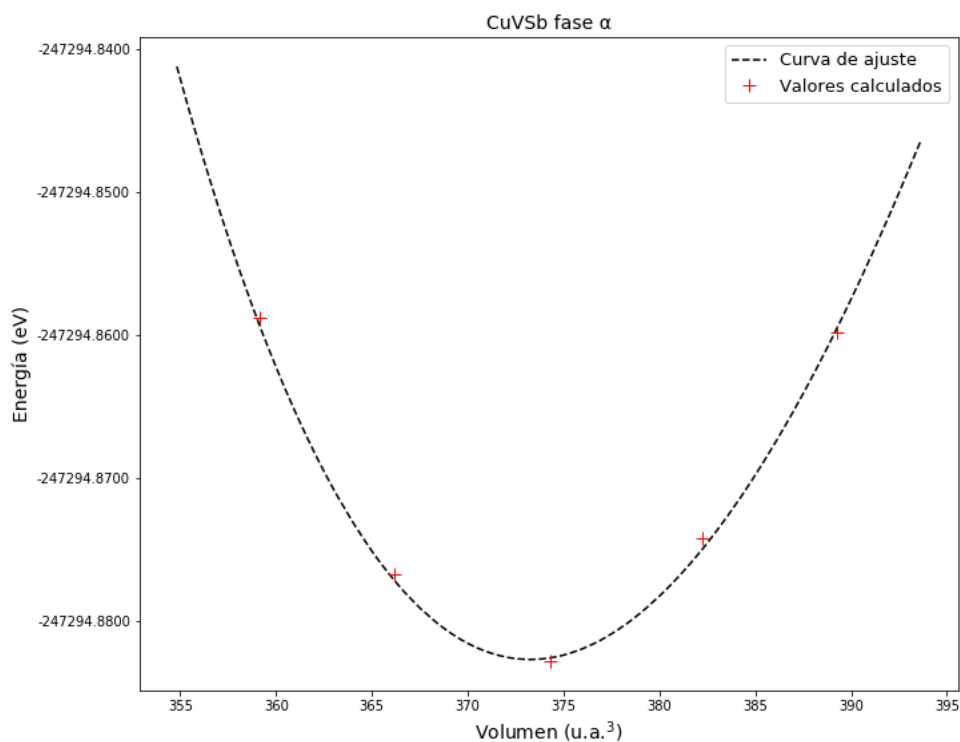


Figura III.10: Energía total en función del volumen de la celda unidad de CuVSb- α .

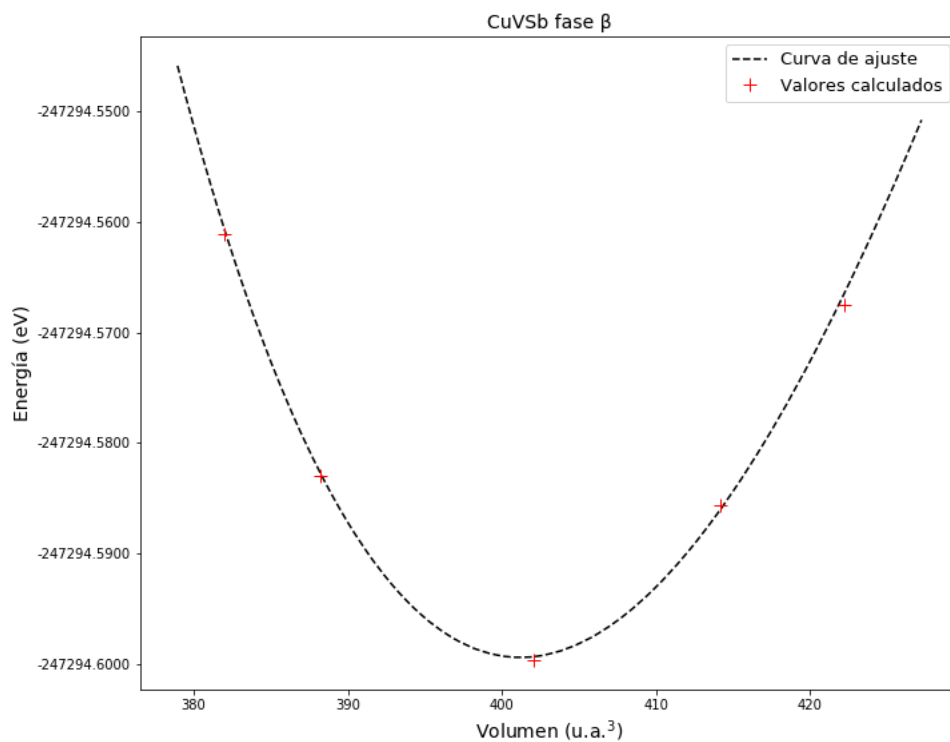


Figura III.11: Energía total en función del volumen de la celda unidad de CuVSb- β .

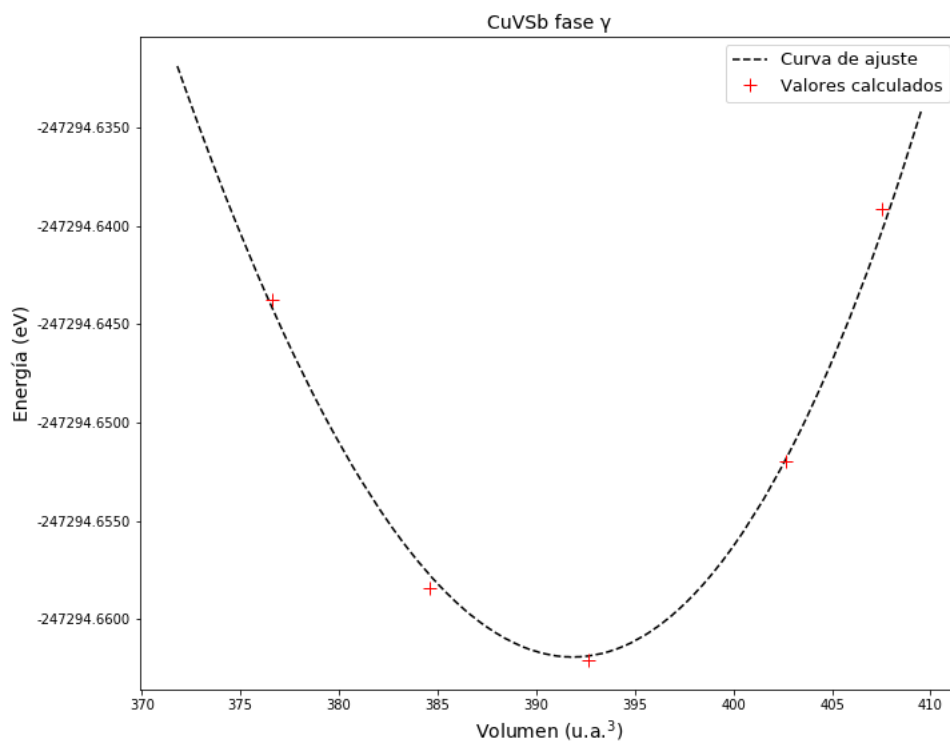


Figura III.12: Energía total en función del volumen de la celda unidad de CuVSb- γ .

Los valores obtenidos de E_0 , V_0 , a_0 , B , B' y E_{form} se indican en la tabla III.4. A partir de estos valores se puede afirmar que todas las fases son estructuralmente estables ($E_{form} < 0$) y resistentes a la compresión. De igual manera, se encuentra que el volumen de la celda unidad, y por ende el parámetro de red, disminuyen conforme a la aleación se encuentra en un estado energético menor: $a_0(\alpha) < a_0(\gamma) < a_0(\beta)$.

Tabla III.4: Propiedades estructurales de CuVSb.

Fase	E_0 (eV)	V_0 (u.a. ³)	a_0 (Å)	B (GPa)	B'	E_{form} (eV)
α	-247294.8823	373.2648	6.0482	83.3089	8.6268	-14.8465
β	-247294.5993	401.1918	6.1954	76.4846	9.3183	-14.8179
γ	-247294.6619	391.8551	6.1470	69.2845	-6.4589	-14.8247

Por otra parte, el módulo de compresibilidad B no sigue una relación lineal que se corresponda proporcionalmente ni a los estados energéticos ni a los parámetros de red.

Cabe destacar que en este caso no se encontró una referencia específica a la cual hacer comparación en ningún aspecto de la aleación CuVSb. Sin embargo, si se puede observar que tanto los parámetros de red a_0 , como las propiedades estructurales generales (estabilidad, estructura cristalina, etc.) se encuentran dentro de los valores típicos para las aleaciones Cuasi-Heusler reportadas.

Propiedades eléctricas

La densidad de estados de la configuración α de CuVSb se presenta en la figura III.13, en ella se observa que existe la probabilidad de tener estados ocupados en el nivel de Fermi en ambas orientaciones de espín, debido a la presencia de orbitales d del vanadio. Sin embargo, como la concentración de estados es baja, la aleación puede considerarse como un metal débil. Por otra parte, se tiene una gran contribución de los orbitales d de V en energías por encima de 0 eV, mientras que a menores energías (alrededor de -4 eV) prevalecen los estados d del cobre. También se advierte que la única contribución del antimonio es mediante los orbitales p en un rango de energía de -2 a -6 eV.

En la estructura de bandas de la figura III.14 se exhibe igualmente el comportamiento metálico de la aleación CuVSb en la fase α , donde se encuentra superposición de las bandas de valencia y de conducción en el nivel de Fermi.

En la densidad de estados de la figura III.15 se tiene un comportamiento diferente al descrito anteriormente. Esta DOS corresponde a la aleación CuVSb con configuración atómica β . En ella, se aprecia la característica metálica en la dirección *up* y semiconductor en la dirección *down*. El origen de este comportamiento tiene una naturaleza similar al descrito para la aleación NiVSb- α , donde las configuraciones electrónicas de los elementos involucrados influyen significativamente.

La capa de valencia del vanadio se distribuye en los orbitales $3d^34s^2$, según su configuración electrónica; mientras que la del cobre se ubica en $3d^{10}4s^2$. De esta manera, los estados *d* de V que en la dirección *up* se ubican en el nivel de Fermi y causan un comportamiento metálico, adquieren energía en la dirección *down* y forman una separación entre los estados desocupados del vanadio y los estados ocupados del cobre.

En la estructura de bandas de CuVSb- β que se muestra en la figura III.16 se ilustra claramente la existencia de una brecha de banda en la dirección *down*, que tiene una energía de 1.058 eV, cuyo valor se halla dentro de los valores típicos reportados de manera general para Cuasi-Heuslers. La banda de valencia interceptada por el nivel de Fermi muestra un máximo en Γ , mientras que la respectiva banda de conducción muestra un mínimo en X, es decir, que es de tipo indirecto tal como se manifiesta normalmente en este tipo de aleaciones, según lo exponen Felser *et al.* [1]. En el sentido de espín *up* las bandas de conducción y de valencia se superponen haciendo que la aleación exhiba características metálicas.

Finalmente, en la fase γ de CuVSb se tiene un comportamiento metálico, según muestra la densidad de estados de la figura III.17, en este caso también se observa un aumento de energía de los estados *d* del vanadio para polarización de espín *down*, sin embargo, este cambio de energía no es suficiente ya que se sigue teniendo contribución de estados

en el nivel de Fermi. A energías por debajo de -2eV se observa la aportación por parte de los estados p del antimonio y d del cobre, siendo este último el más predominante para ambas orientaciones de espín.

La estructura de banda de la fase γ de CuVSb se ilustra en la figura III.18, en ella las bandas de valencia y de conducción se sobreponen a lo largo del nivel de Fermi para ambas orientaciones de espín, por lo que la aleación tiene naturaleza metálica en esta fase.

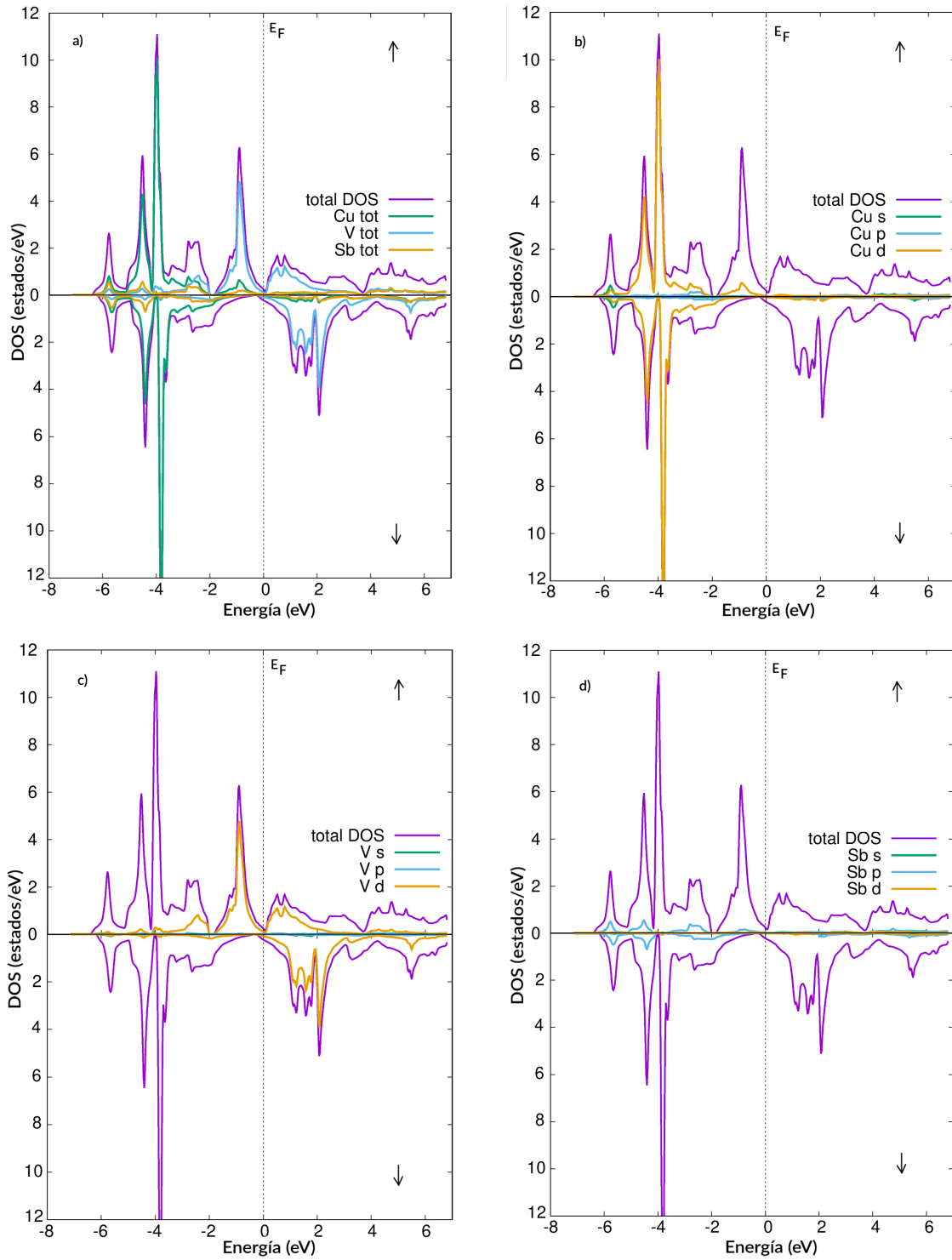


Figura III.13: Densidad de estados para polarización de espín *up* y *down* de CuVSb- α .

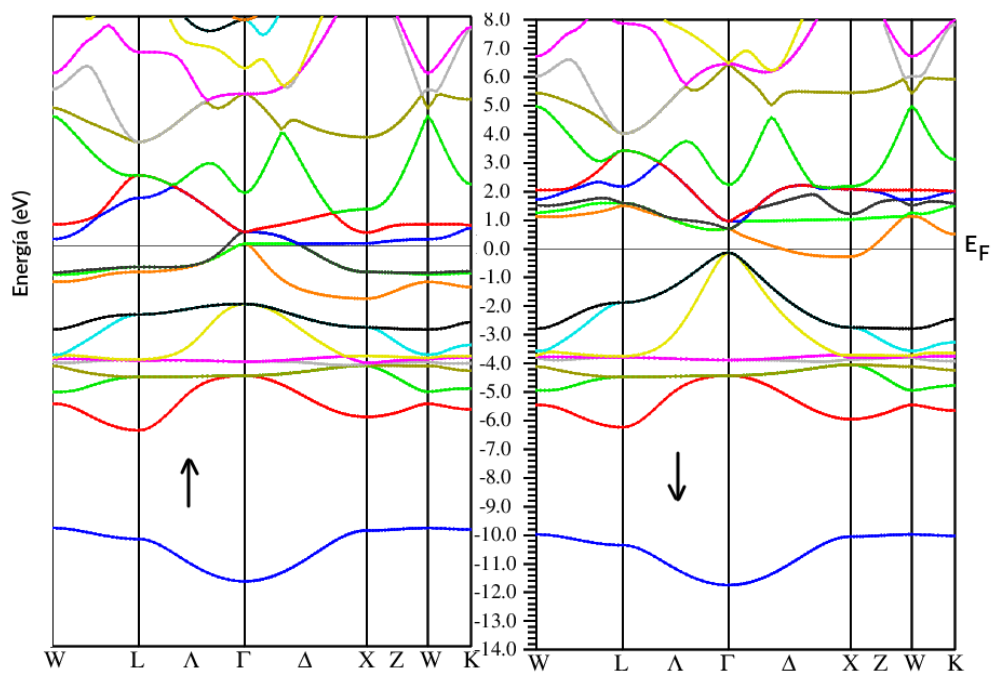


Figura III.14: Estructura de bandas de CuVSb- α para polarización de espín *up* y *down*.

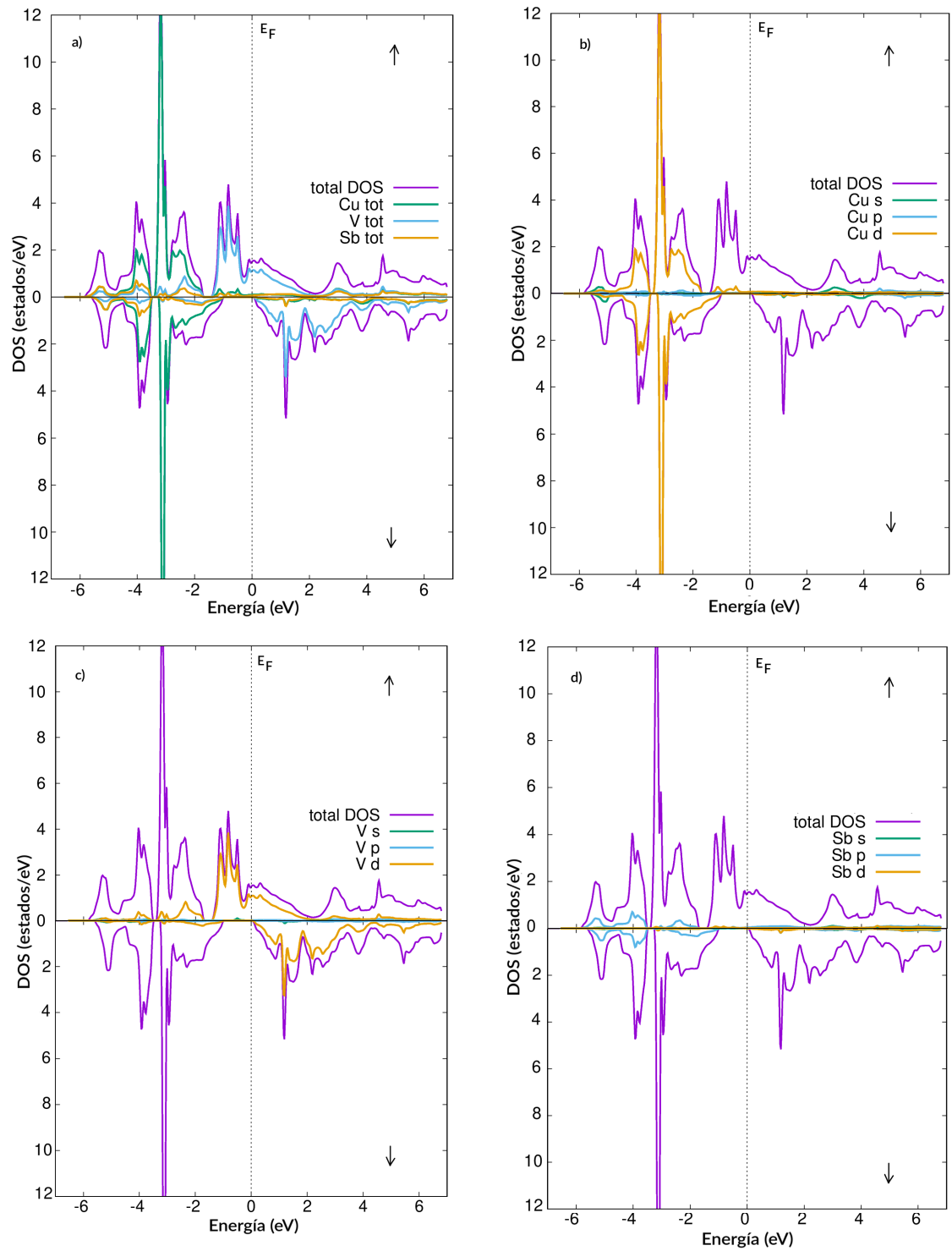


Figura III.15: Densidad de estados para polarización de espín *up* y *down* de CuVSb- β .

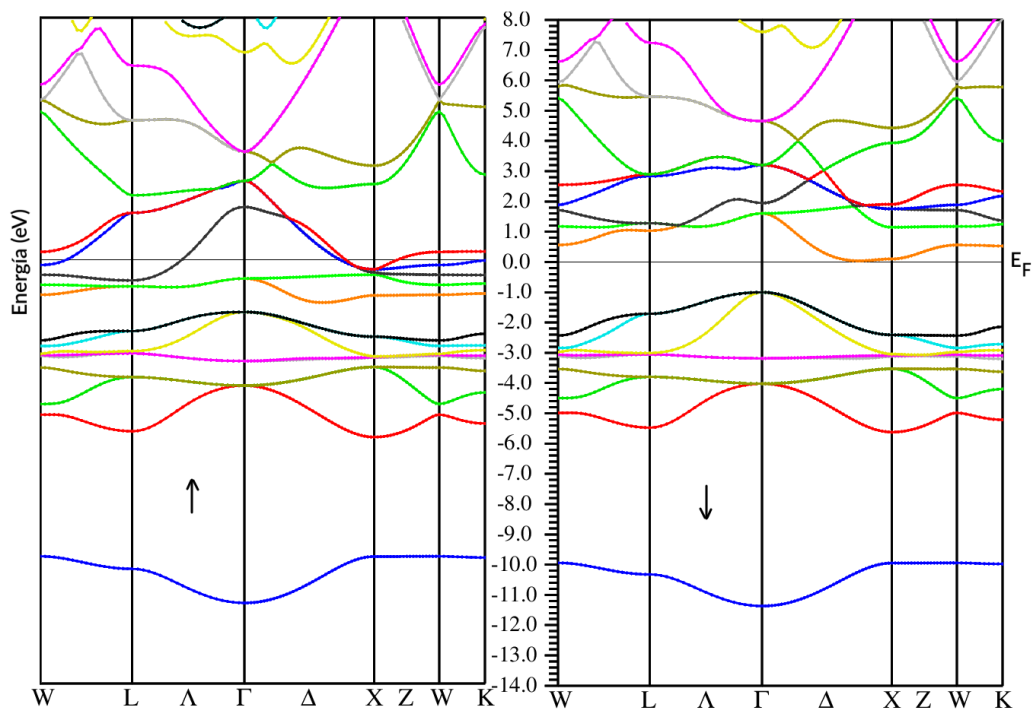


Figura III.16: Estructura de bandas de CuVSb- β para polarización de espín *up* y *down*.

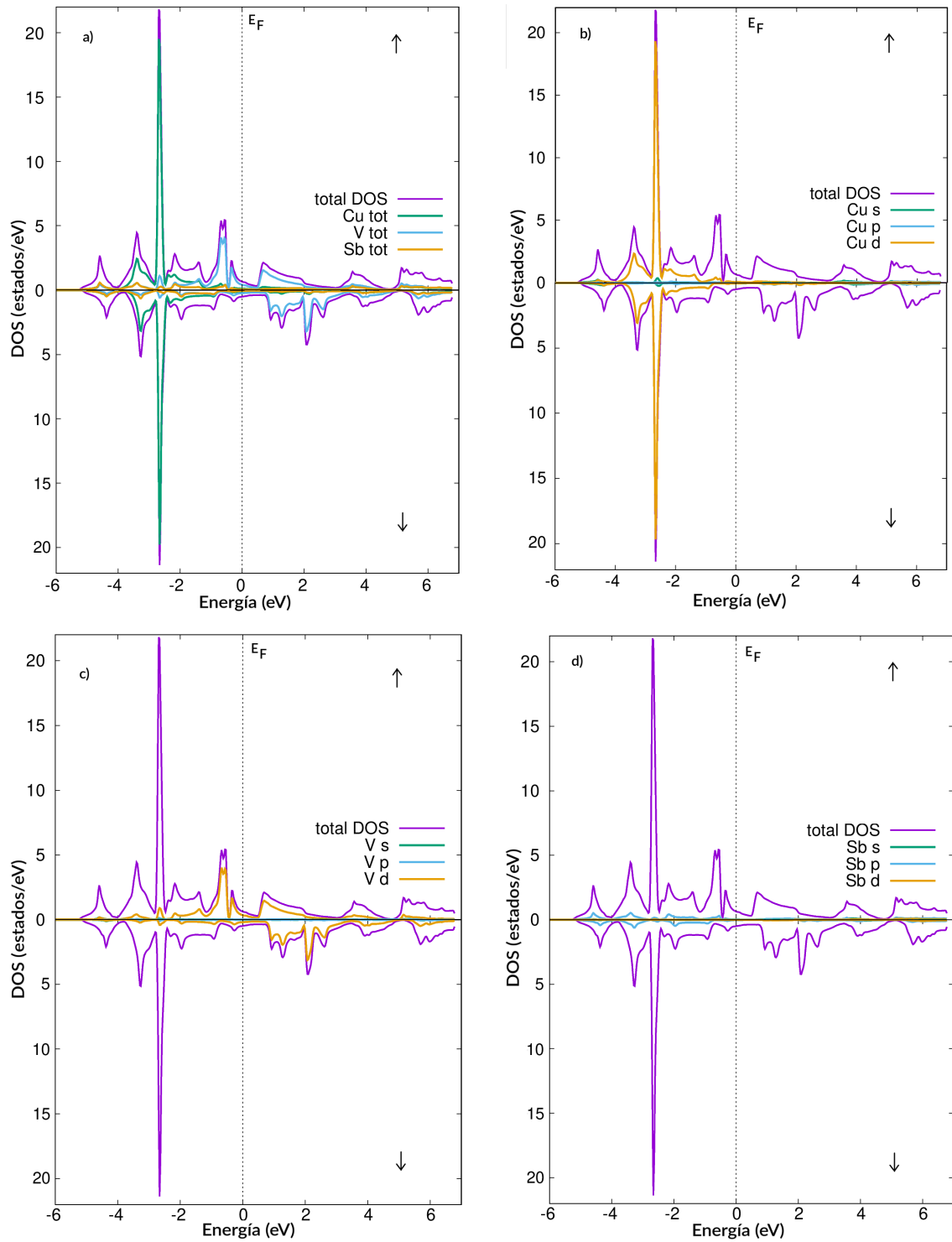


Figura III.17: Densidad de estados para polarización de espín up y $down$ de $CuVSb-\gamma$.

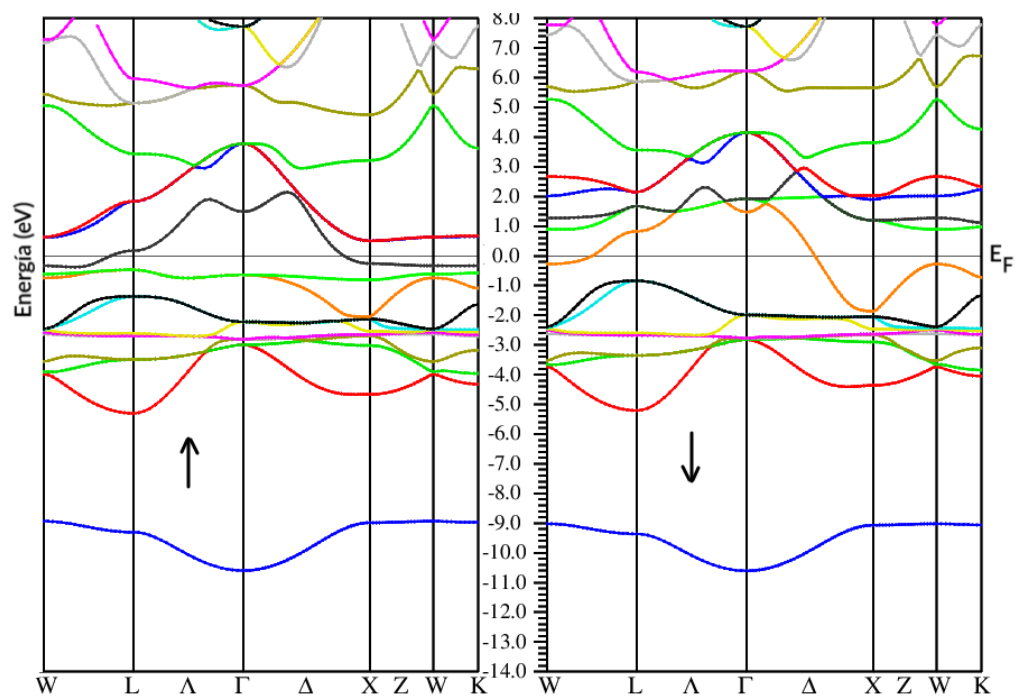


Figura III.18: Estructura de bandas de CuVSb- γ para polarización de espín *up* y *down*.

Propiedades magnéticas

La forma asimétrica de las densidades de estados de la aleación CuVSb indica que estas tienen propiedades ferromagnéticas en sus distintas configuraciones atómicas, cuyos momentos magnéticos internos y totales se especifican en la tabla III.5.

Tabla III.5: Momentos magnéticos de CuVSb, expresados en unidades μ_B .

Fase	m_{Cu}	m_V	m_{Sb}	m_{int}	m_{Tot}
α	0.11427	2.55857	-0.03111	0.29968	2.94142
β	0.01300	2.68678	-0.08355	0.38390	3.00013
γ	0.00808	1.88681	-0.04845	0.16757	2.01401

En la tabla se observa el vanadio tiene un gran momento magnético asociado para las distintas configuraciones. Por otra parte, se encuentra que solo la fase β de CuVSb cumple con la regla del momento magnético de Slater-Pauling, siendo este $m = 21 - 18 = 3$, donde 21 es el número de electrones de valencia por átomo de la aleación. Este valor de momento magnético coinciden con los valores que se manifiestan comunmente entre aleaciones Cuasi-Heusler, como puede verse en la referencia [1].

III.2.3. ZnVSb

Propiedades estructurales

Los radios atómicos de las esferas *Muffin tin* resultaron nuevamente: $R_{MT}(\text{Zn}) = R_{MT}(\text{V}) = R_{MT}(\text{Sb}) = 2 \text{ u.a}^3$ en todas las configuraciones atómicas de la aleación. A continuación, se muestra en las figuras III.19, III.20 y III.21, la variación de la energía total en función de $V_{c.u.}$ para las fases α , β y γ , cuyos estados energéticos siguen el siguiente orden: $E_0(\gamma) < E_0(\alpha) < E_0(\beta)$.

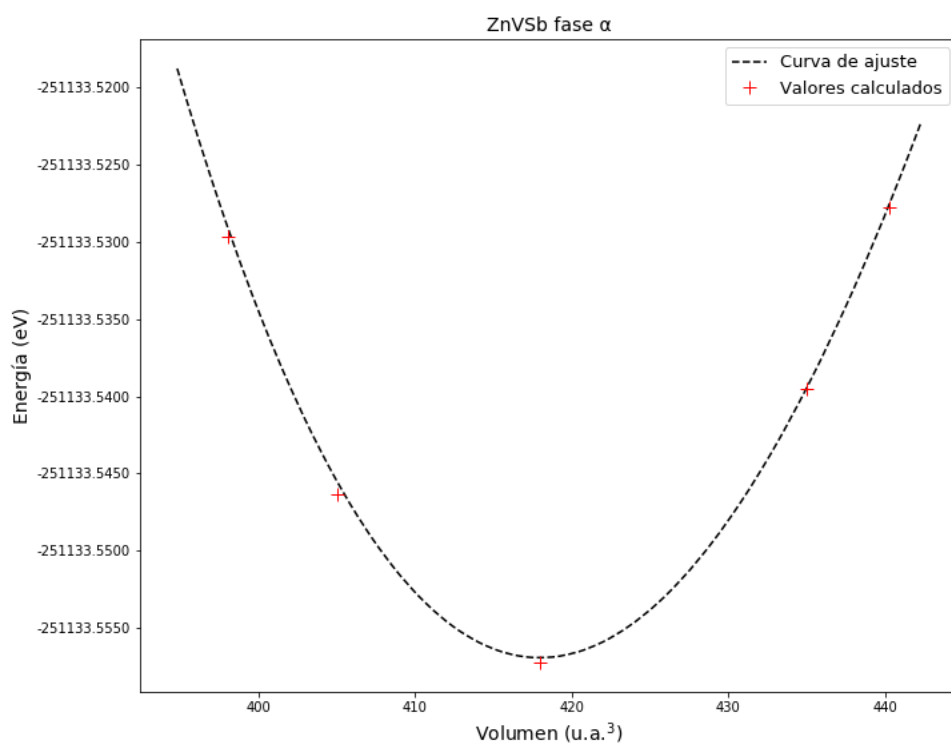


Figura III.19: Energía total en función del volumen de la celda unidad de ZnVSb- α .

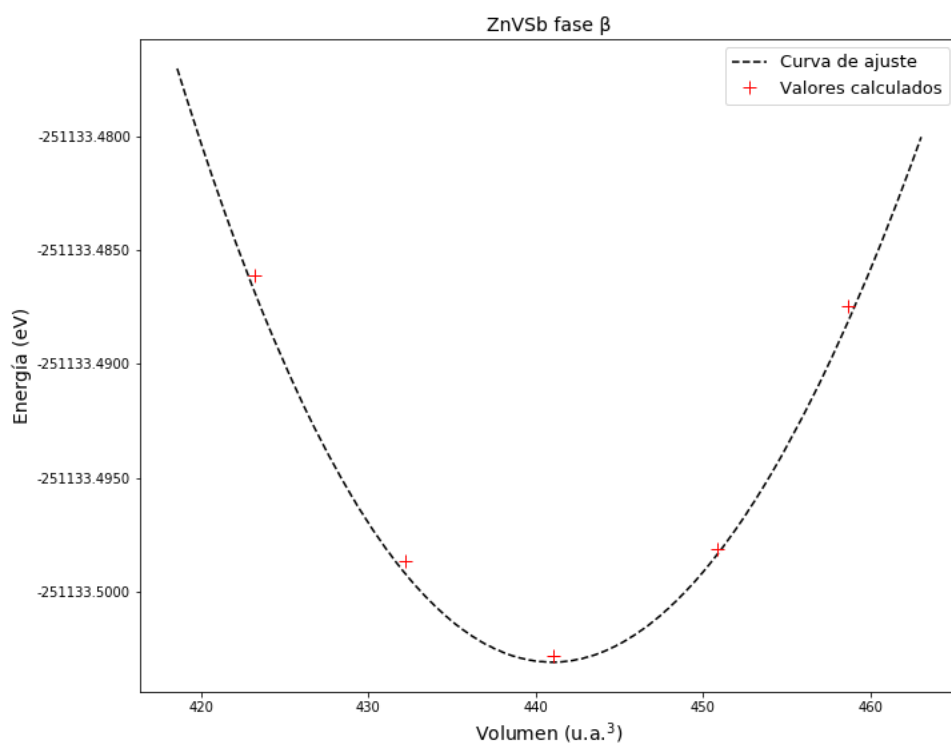


Figura III.20: Energía total en función del volumen de la celda unidad de ZnVSb- β .

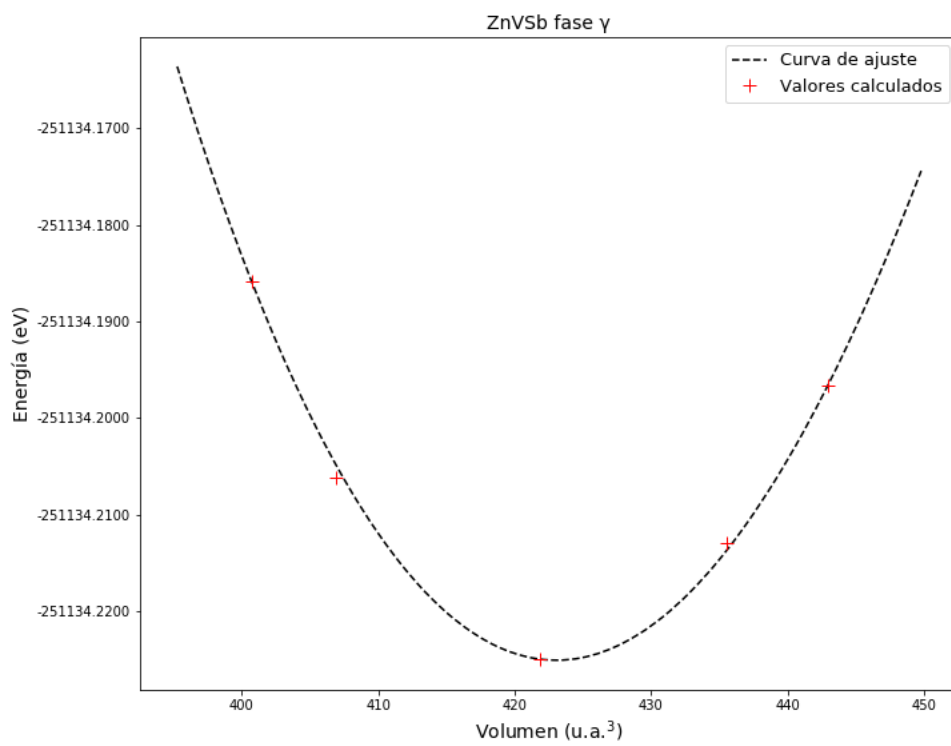


Figura III.21: Energía total en función del volumen de la celda unidad de ZnVSB- γ .

Los cálculos estructurales realizados demuestran que ZnVSb tiene una energía de formación positiva para todas sus fases, lo que indica que la aleación es estructuralmente inestable y por lo tanto, es poco factible que pueda ser usado experimentalmente [43].

Tabla III.6: Propiedades estructurales de ZnVSb.

Fase	E_0 (eV)	V_0 (u.a. ³)	a_0 (Å)	B (GPa)	B'	E_{form} (eV)
α	-251133.5558	417.6975	6.2806	58.3245	4.1442	6092.9159
β	-251133.5031	440.9960	6.3940	47.1934	1.7170	6092.9213
γ	-251133.9194	423.0522	6.3060	68.6343	1.6984	6092.5336

La justificación de este hecho puede encontrarse al repasar con detalle los resultados mostrados en la tabla III.1. En ella se advierte que los átomos de Zn y Sb son los menos resistentes a la deformación por compresión, es decir, que un cambio significativo de presión puede alterar fácilmente las estructuras de estos elementos y llevarlos a un estado fuera del equilibrio.

Teniendo en cuenta lo anterior, es posible que la presencia del vanadio ejerza la suficiente presión sobre los átomos de Zn y Sb, haciendo que estos elementos modifiquen su estructura de tal manera que la combinación final sea inestable.

En conjunto, el estudio de las aleaciones XVSb con X=Ni, Cu y Zn muestra que sus propiedades cambian dependiendo no solo de la orientación del espín, sino también del tipo de arreglo atómico que posean, ya que la proximidad de los elementos con configuración electrónica $3d$ puede influir en la contribución de estados en el nivel de energía de Fermi.

Se encontró que solo la aleación NiVSb en su fase α y CuVSb en la fase β tienen todas las características adecuadas para usarse en dispositivos de espintrónica: son estructuralmente estables, ferromagnéticas, su conductividad cambia según la orientación del espín y siguen adecuadamente la regla del momento magnético de Slater-Pauling.

CONCLUSIONES

Las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de la aleación XVSb con $X = \text{Ni}$, Cu y Zn , fueron estudiadas bajo el marco de la teoría del funcional de la densidad a través del software WIEN2k. Mediante el análisis de los resultados obtenidos derivan las siguientes conclusiones:

Las aleaciones NiVSb y CuVSb son estructuralmente estables en todas sus fases, sin embargo, es en la fase α para NiVSb y en la fase β para CuVSb que se cuenta con la propiedad de ferromagnetismo semimetálico, teniéndose una brecha de banda de 0.452 eV para el NiVSb y de 1.058 eV para CuVSb. Además, ambos compuestos siguen la regla del momento magnético de Slater-Pauling, siendo este de 2 y 3 μ_B , respectivamente. Las características generales de estas aleaciones concuerdan con los reportadas en la bibliografía consultada y hacen que éstas pueden ser aprovechadas para aplicaciones en el área de espintrónica.

Se determinó una energía de formación positiva para la aleación ZnVSb que puede atribuirse a la baja resistencia mecánica del zinc y del antimonio, por lo que es posible que en la formación del compuesto, estos elementos pasen a un estado fuera del equilibrio que resulte en un producto final estructuralmente inestable. De manera que no se recomienda el uso experimental de ZnVSb.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Felser, C. & Hirohata, A., 2016. *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*. New York: Springer.
- [2] de Groot, R., Mueller, F., van Engen, P. & Buschow, K., 1983. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters*, **50** (25): 2024–2027.
- [3] Ögüt, S. & Rabe, K., 1995. Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM(M=Ti,Zr,Hf): A first-principles study. *Physical Review B*, **51** (16): 10443–10453.
- [4] Dobson, J., Das, M. & Vignale, G., 2006. *Electronic Density Functional Theory Recent Progress and New Directions*. New York: Springer.
- [5] Perdew, P., Burke, K. & Matthias, E., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77** (18): 3865–3868.
- [6] Tran, F. & Blaha, P., 2009. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Physical Review Letters*, **102** (22): 226401.
- [7] Mokhtar, M., Dahmane, F., Benabdellah, G., Zekrl, L., Benalia, S. & Zekrl, N., 2018. Theoretical study of the structural stability, electronic and magnetic properties of XVSb (X = Fe, Ni, and Co) half-Heusler compounds. *Condensed Matter Physics*, **21** (4): 1–9.
- [8] Ahmad, R. & Mehmood, N., 2017. A Density Functional Theory Investigations of Half-Heusler Compounds RhVZ (Z = P, As, Sb). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **31** (5): 1577–1586.

- [9] Gu, J. B., Wang, C.-J., Cheng, Y., Zhang, L., Cai, L.-C. & Ji, G.-F., 2014. Structural, elastic, thermodynamic, electronic properties and phase transition in half-Heusler alloy NiVSb at high pressures. *Computational Materials Science*, **96** (2015): 72–80.
- [10] Jiang, H., 2013. Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach: A systematic investigation. *The Journal of Chemical Physics*, **13** (18): 134115.
- [11] Şaşıoğlu E, Sandratskii, L. & Bruno, P., 2005. First-principles study of exchange interactions and Curie temperatures of half-metallic ferrimagnetic full Heusler alloys Mn_2VZ ($Z = Al, Ge$). *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**: 995–1001.
- [12] Potter, H. H., 1928. The X-ray structure and magnetic properties of single crystals of Heusler alloy. *Proceedings of the Physical Society*, **41** (1): 135–142.
- [13] Bradley, A. & Rodgers, J., 1934. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **144** (852): 340–359.
- [14] Walle, C., Offernes, L. & Kjekshus, A., 2003. The ternary system Au–Mn–Sb and the $AuMnSn_{1-x}Sb_x$ phase. *Journal of Alloys and Compounds*, **21**: 105–110.
- [15] Sattar, M., Ahmad, S., Hussain, F. & Cazorla, C., 2019. First-principles prediction of magnetically ordered half-metals above room temperature. *Journal of Materiomics*, **5** (3): 404–412.
- [16] Zhang, R., Damewood, L., Fong, C., Yang, L., Peng, R. & Felser, C., 2016. A half-metallic half-Heusler alloy having the largest atomic-like magnetic moment at optimized lattice constant. *AIP Advances*, **6**: 115209.
- [17] Pearson, W., 1972. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York: Wiley-Interscience.

- [18] Rössler, U. & Strauch, D., 2001. *Semiconductors: Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part A - Lattice Properties*. Berlin: Springer.
- [19] Chen, G. & Zhang, P., 2013. First-principles Study of Electronic Structures, Elastic Properties and Thermodynamics of the Binary Intermetallics in Mg–Zn–Re–Zr Alloy. *Defence Technology*, **9** (3): 131–139.
- [20] Scheffler, P., Tkatchenko, A. & Rinke, P., 2012. *Theoretical Material Science*. Berlin: Fritz Haber Institute of the Max Planck Society.
- [21] Hossain, M. A., Rahman, M. T., Khatun, M. & Haque, E., 2018. Structural, elastic, electronic, magnetic and thermoelectric properties of new quaternary Heusler compounds CoZrMnX (X=Al, Ga, Ge, In). *Computational Condensed Matter*, **15**: 31–41.
- [22] Graf, T., Felser, C. & Parkin, S., 2011. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, **39** (1): 1–50.
- [23] Skaftouros, S., Ozdogan, K., Sasioglu, E. & Galanakis, I., 2012. Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds. *Physical Review B*, **87**: 024420.
- [24] Ghimire, M., Sandeep, J., Sinha, T. & Thapa, R., 2011. First principles study of the electronic and magnetic properties of semi-Heusler alloys NiXSb (X= Ti, V, Cr and Mn). *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (41): 9742 – 9752.
- [25] Webster, P. J. & Ziebeck, K. R., 2001. *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2*. Berlin: Springer.
- [26] Galanakis, I., Dederichs, P. & Papanikolaou, N., 2002. Origin and Properties of the Gap in the Half-Ferromagnetic Heusler Alloys. *Physical Review B*, **66** (134428).
- [27] Michiko, T., Keizo, E., Yūkō, F. & Ren'iti, K., 1972. Magnetic Properties of

- $C1_b$ Compounds; CoVSb, CoTiSb and NiTiSb. *Journal of the Physical Society of Japan*, **32** (1): 91–94.
- [28] Bo, K., Q, C., Jing-Xin, Y. & Cang-Ling, C., 2011. Structural, elastic properties and pressure-induced phase transition of 'half-Heusler' alloy CoVSb. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**: 2611–2616.
- [29] Singh, D. & Nordstrom, L., 2006. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Methods*. . New York: Springer.
- [30] Gutiérrez, K., 2009. Estudio Topológico de la Densidad de Carga Electrónica en los Intermetálicos AlTi, AlTi₃ y Al₃Ti. Trabajo de grado, Universidad de Oriente, Venezuela.
- [31] Gaiduk, A., 2013. Theory of Model Kohn-Sham Potentials and its Applications. Trabajo de maestría, Universidad de Western Ontario, Canadá.
- [32] Garzón, P., 2016. Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de la perovskita compleja La₂BiMnO₆. Trabajo de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
- [33] Perdew, P., Burke, K. & Wang, Y., 1996. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many electron system. *Physical Review Letters*, **54** (23): 16533–16539.
- [34] Perdew, P. & Wang, Y., 1991. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review Letters*, **45** (23): 13244–13249.
- [35] Hasnip, P., Refson, K., Probert, M., Yates, J., Clark, S. & Pickard, C., 2014. Density functional theory in the solid state. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **372** (2011).
- [36] Becke, D. & Roussel, M., 2006. A simple effective potential for exchange. *Journal of Chemical Physics*, **124** (22): 221101.

- [37] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D. & Luitz, J., 2019. *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. 19 . Vienna: University of Technology.
- [38] Murnaghan, F., 1994. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences. Proceedings of the National Academy of Sciences*, **30** (9): 244–247.
- [39] Subero, D., 2012. Resistividad eléctrica en sistemas que contienen nanopartículas embebidas en una matriz metálica. Trabajo de grado, Universidad de Oriente, Venezuela.
- [40] Blöchl, P., Jepsen, O. & Andersen, O., 1994. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, **49** (23): 16223.
- [41] Wills, J., Alouani, M., Andersson, P., Delin, A., Eriksson, O. & Grechnev, O., 2010. *Full-Potential Electronic Structure Method: Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory*. Berlin: Springer Series in Solid-State Sciences.
- [42] Schwarz, K., 2016. Magnetism (FM, AFM, FSM). Conferencia presentada en el vigésimo tercero taller anual de wien2k, Universidad McMaster, Canadá.
- [43] Yakoubi, A., Baraka, O. & Bouhafs, B., 2012. Structural and electronic properties of the Laves phase based on rare earth type BaM_2 ($M = Rh, Pd, Pt$). *Results in Physics*, **2**: 58–65.

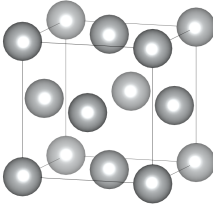
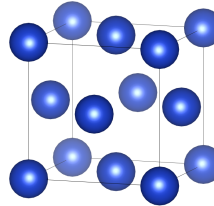
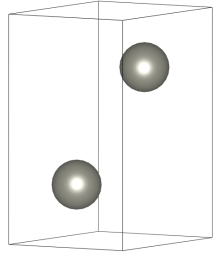
APÉNDICE A

PROPIEDADES DE Ni, Cu Y Zn

A.1. Estructura cristalina

En la tabla A.1 se resumen las características de la estructura cristalina de los elementos que ocupan los sitios X de la aleación XVSb, siendo X = Ni, Cu, y Zn. La finalidad de este apéndice sirve de complemento a la comprensión de los resultados obtenidos, en donde las propiedades de las aleaciones van cambiando conforme al elemento X es más pesado.

Tabla A.1: Características de la estructura cristalina de Ni, Cu y Zn.

Características	Elemento		
	Ni	Cu	Zn
Estructura cristalina			
Tipo de red	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>hcp</i>
Átomos por c.u.	4	4	2
Parámetros de red (Å)	$a_0 = 3.5256$	$a_0 = 3.6399$	$a_0 = 2.5786$ $c_0 = 5.3209$
Grupo espacial	225 (Fm- $\bar{3}m$)	225 (Fm- $\bar{3}m$)	194 (P63 mmc)

Los vectores primitivos del cobre y el níquel corresponde a los vectores primitivos de la estructura *fcc*, los cuales son descritos en la ecuación (A.1). Asimismo, los vectores del espacio recíproco se definen en la ecuación (A.2).

$$\mathbf{a} = \frac{a_0}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}), \quad \mathbf{b} = \frac{a_0}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{c} = \frac{a_0}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a_0}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{a_0}(-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a_0}(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}). \quad (\text{A.2})$$

En el caso del zinc, el cristal tiene estructura hexagonal compacta (*hcp*). Los vectores primitivos y recíprocos de esta red son, respectivamente:

$$\mathbf{a} = a_0\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b} = \frac{a_0}{2}(-\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}), \quad \mathbf{c} = c_0\hat{\mathbf{z}}, \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a_0} \left(\hat{\mathbf{x}} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{\mathbf{y}} \right), \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{a_0} \frac{2}{\sqrt{3}}\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{c_0}\hat{\mathbf{z}}. \quad (\text{A.4})$$

Los puntos de alta simetría dentro de la primera zona de Brillouin que fueron usados en el cálculo de estructura de bandas son presentados en la tabla A.2 para el Ni y Cu, y en la tabla A.3 para el Zn.

Tabla A.2: Primera zona de Brillouin y direcciones de alta simetría del grupo espacial 225 F-43 \bar{m} .

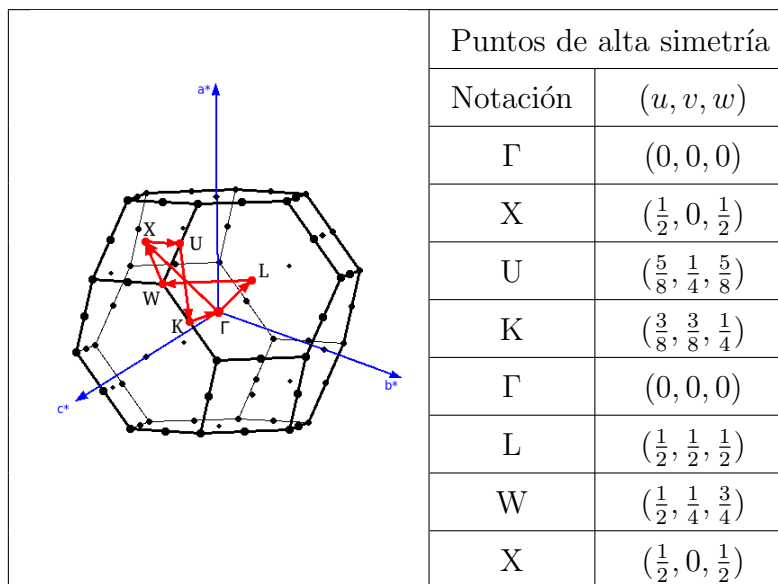
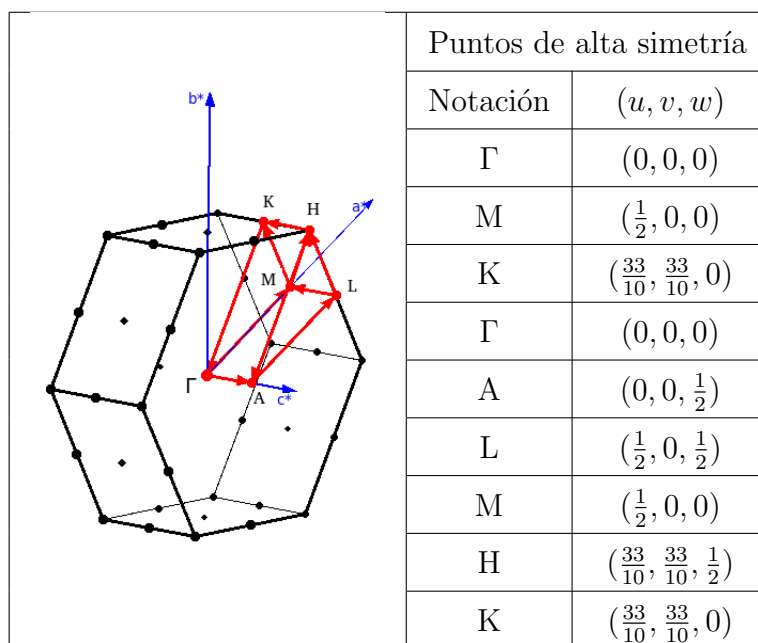


Tabla A.3: Primera zona de Brillouin y direcciones de alta simetría del grupo espacial 194 (P63 mmc).



A.2. Propiedades eléctricas

A.2.1. Níquel

El níquel tiene número atómico $Z=28$, configuración electrónica $[\text{Ar}]4s^23d^8$ y valencia 10. Debido a la existencia de electrones desapareados en los orbitales $3d$, existe una mayor probabilidad de que un electrón libre ocupe ese estado, tal como lo muestra la figura A.1. En ella, la densidad de estados muestra que la mayor contribución es por parte de los orbitales d para ambas orientaciones de espín, siendo los orbitales s y p de contribución casi nula. Por otra parte, existe una diferencia de estados para cada polarización que resulta en un momento magnético total de $0.667 \mu_B$.

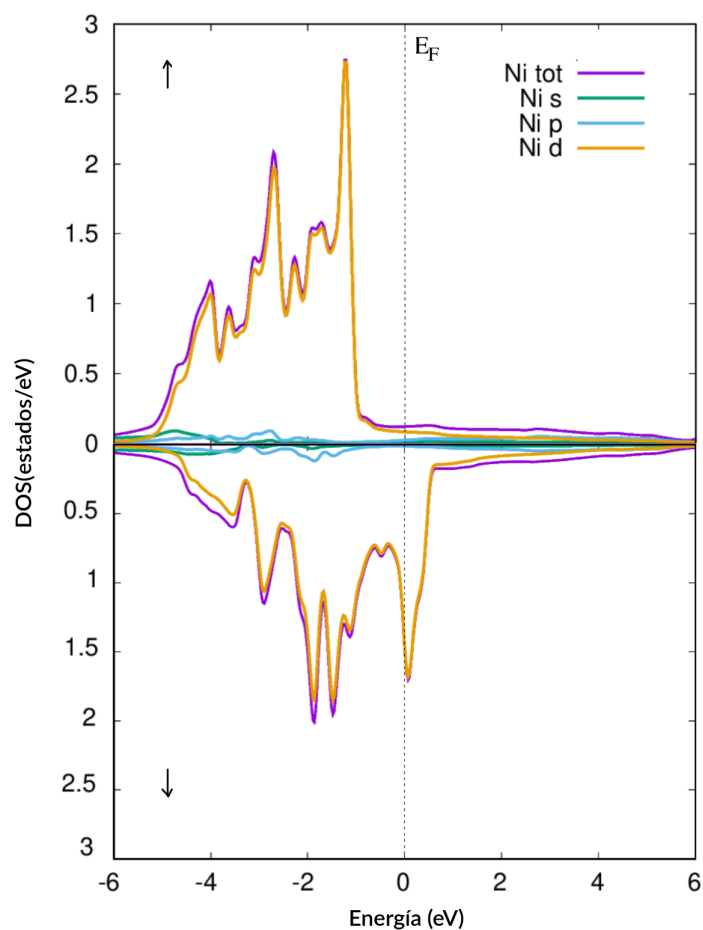


Figura A.1: Densidad de estados del Níquel para orientación de espín *up* y *down*.

La estructura de bandas del níquel se muestra en la figura A.2, en ella se observa que la banda de conducción representada por la línea de color negro, se ubica más abajo del nivel de Fermi, alcanzando las bandas de valencia y otorgándole al elemento características metálicas.

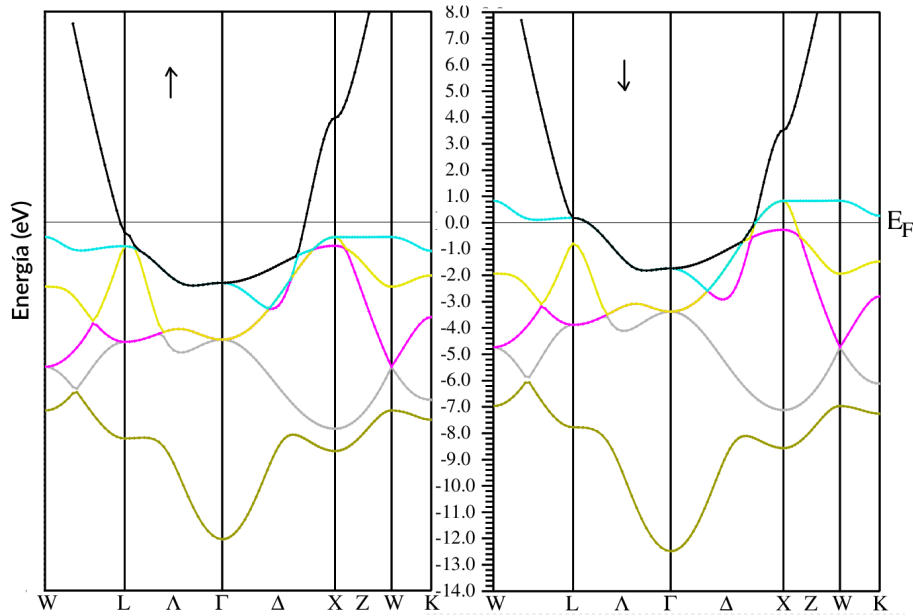


Figura A.2: Estructura de bandas del Níquel para orientación de espín *up* y *down*.

A.2.2. Cobre

El cobre tiene número atómico $Z=29$, configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, donde los electrones de valencia se ubican en los orbitales $4s$ y $3d$. La DOS del cobre se muestra en la figura A.3 e indican que los orbitales que más contribuyen a la formación de estados son los de $3d$, siendo los de s y p de contribución mínima. En este caso, los orbitales d están completamente llenos y por lo tanto no hay electrones desapareados que causen un momento magnético total diferente de cero.

La estructura de bandas se muestra en la figura A.4. En ella, al igual que en níquel, las bandas de conducción y de valencia se superponen, lo que le dan al material características metálicas.

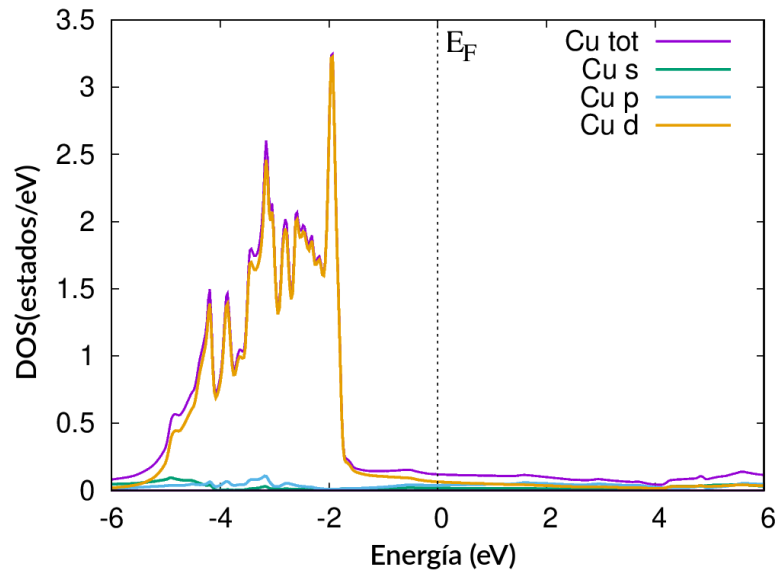


Figura A.3: Densidad de estados del Cobre.

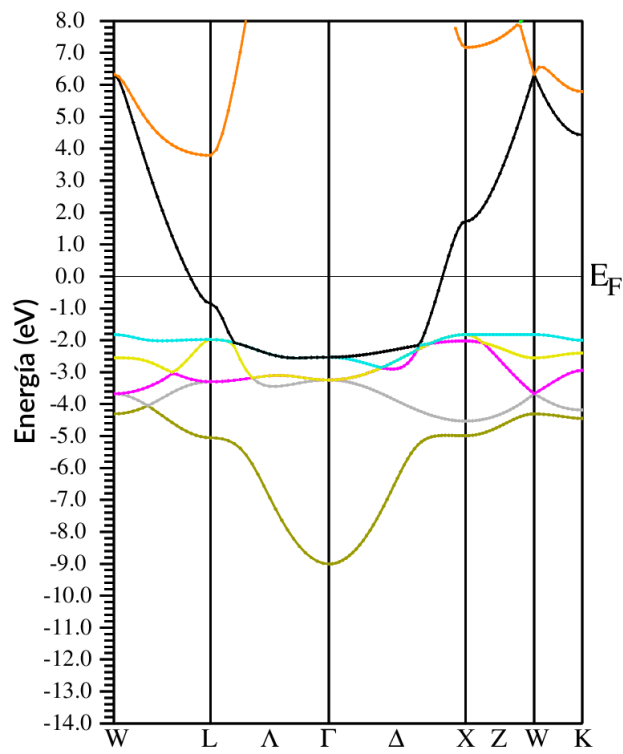


Figura A.4: Estructura de bandas del Cobre.

A.2.3. Zinc

El zinc tiene número atómico $Z=30$ y configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Debido a la existencia de electrones apareados en los orbitales $3d$ y $4s$, el zinc no presenta un momento magnético total. La densidad de estados se ilustra en la figura A.5 en donde se muestra que al nivel de Fermi no hay contribución de estados, sin embargo, a niveles de energía por debajo de los -6 eV existe una alta probabilidad de existencia de estados, proporcionado por los orbitales d .

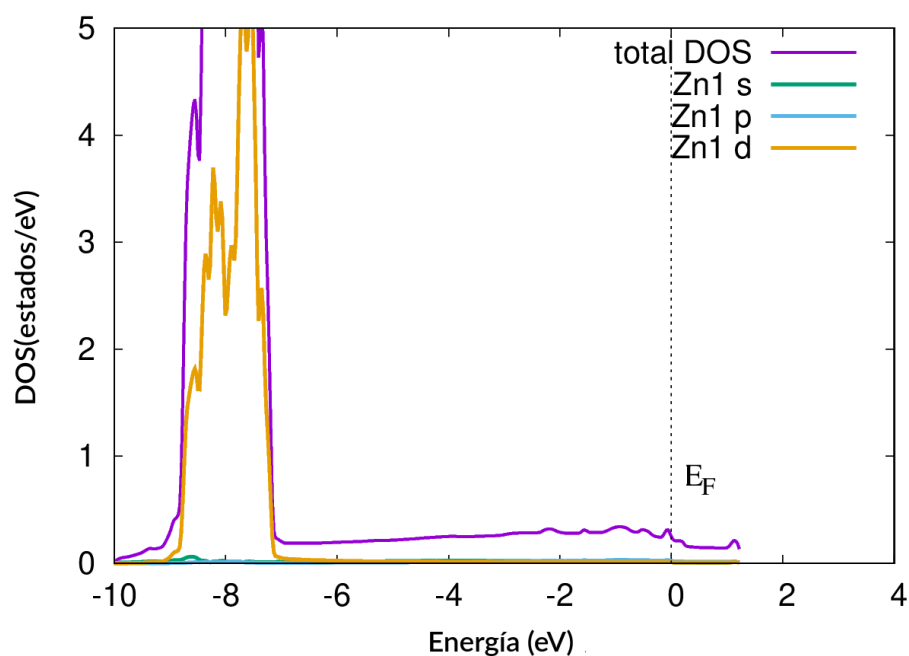


Figura A.5: Densidad de estados del Zinc.

La estructura de bandas del zinc muestra en la figura A.6. En ella, se observan características metálicas en el nivel de Fermi, sin embargo, debido a la baja contribución de estados, el zinc puede considerarse como un metal de baja conducción eléctrica a bajos niveles de energía.

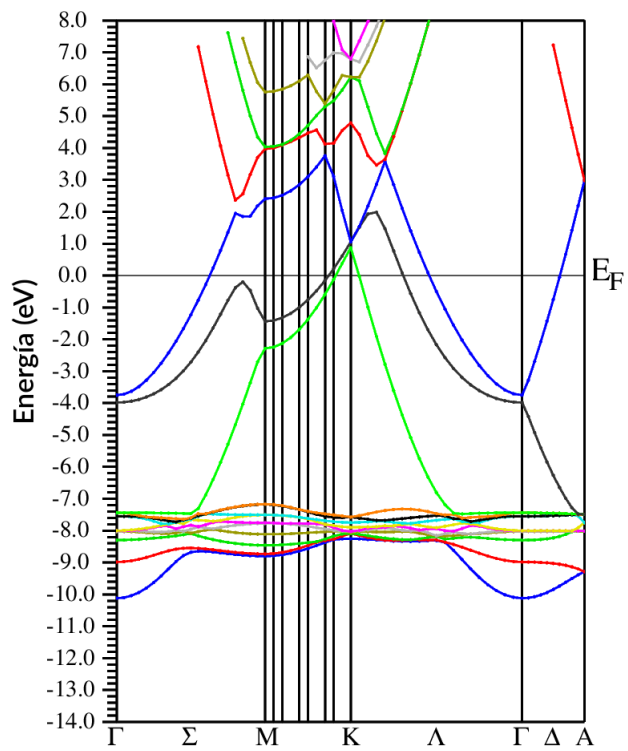


Figura A.6: Estructura de bandas del Zinc.

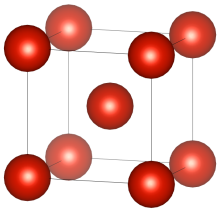
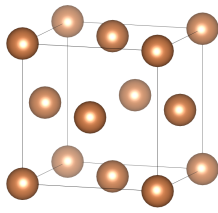
APÉNDICE B

PROPIEDADES DE V Y Sb

B.1. Estructura cristalina

La estructura cristalina y otras características del vanadio y el antimonio se muestran en la tabla B.1.

Tabla B.1: Características de la estructura cristalina de V y Sb.

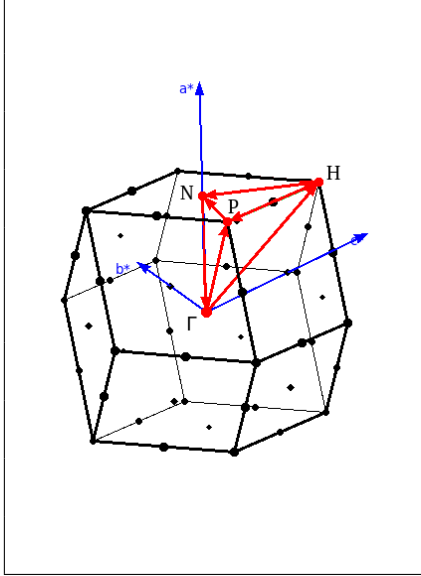
Características	Elemento	
	V	Sb
Estructura cristalina		
Tipo de red	<i>bcc</i>	<i>fcc</i>
Átomos por c.u.	2	4
Parámetros de red (Å)	$a_0 = 3.0028$	$a_0 = 4.6964$
Grupo espacial	229 ($Im\bar{3}m$)	225 ($Fm\bar{3}m$)

Los vectores primitivos del vanadio corresponden a los vectores primitivos de la estructura *bcc*, los cuales son descritos en la ecuación (B.1). Asimismo, los vectores del espacio recíproco se definen en la ecuación (B.2), especificándose en la tabla B.2 los puntos de alta simetría dentro de la primera zona de Brillouin.

$$\mathbf{a}^* = \frac{a_0}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{b}^* = \frac{a_0}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{c}^* = \frac{a_0}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \quad (\text{B.1})$$

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a_0}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}), \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{a_0}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a_0}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}). \quad (\text{B.2})$$

Tabla B.2: Primera zona de Brillouin y direcciones de alta simetría del grupo espacial 229 ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$).

	Puntos de alta simetría	
	Notación	(u, v, w)
	Γ	$(0, 0, 0)$
	H	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	N	$(0, 0, \frac{1}{2})$
	Γ	$(0, 0, 0)$
	P	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
	H	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	P	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
N	$(0, 0, \frac{1}{2})$	

El antimonio tiene estructura cúbica cara centrada *fcc*, cuyos vectores primitivos son los vectores recíprocos de la red *bcc*, es decir,

$$\mathbf{a} = \frac{a_0}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}), \quad \mathbf{b} = \frac{a_0}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{c} = \frac{a_0}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}). \quad (\text{B.3})$$

Y los vectores de la red recíproca del antimonio son los vectores primitivos de la red *bcc*:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a_0}(-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{a_0}(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a_0}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}). \quad (\text{B.4})$$

Debido a que la red cristalina del antimonio pertenece al mismo grupo espacial que el cobre y el níquel (grupo 225 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$)), los puntos de alta simetría son especificados en la tabla A.2.

B.2. Propiedades eléctricas

B.2.1. Vanadio

El vanadio tiene número atómico $Z=23$ y configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^34s^2$, por lo que motivado a la existencia de electrones desapareados se realizaron cálculos de espín polarizado para este elemento, encontrándose un momento magnético total igual a $-0.00515 \mu_B$.

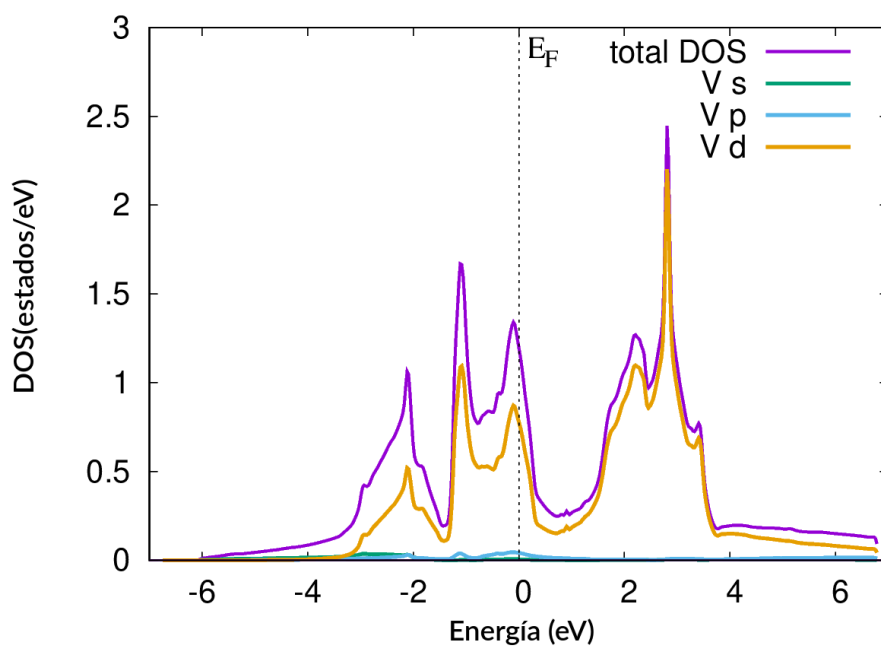


Figura B.1: Densidad de estados del Vanadio.

La densidad de estados para polarización up se muestra en la figura B.1, en ella se observa que los orbitales $3d$ son los que predominan en la contribución de estados, donde los orbitales p tienen poca presencia. Por otra parte, la estructura de bandas ilustrada en la figura B.2, indica que el vanadio es un elemento metálico.

En este caso, las diferencias de estas propiedades para ambas orientaciones de espín es mínima y por esa razón solo se muestran los resultados para la polarización up .

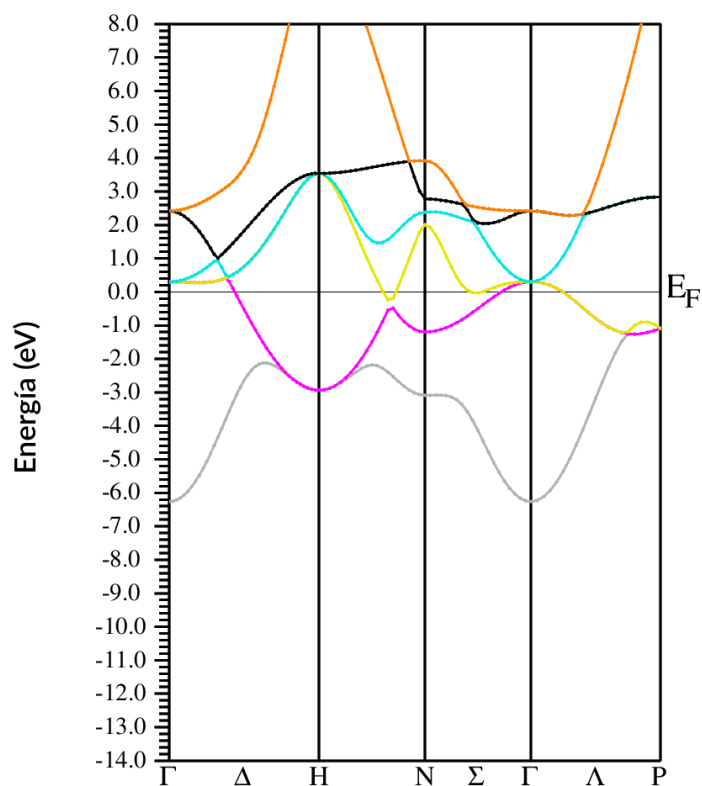


Figura B.2: Estructura de bandas del Vanadio.

B.2.2. Antimonio

El antimonio tiene número atómico $Z=51$ y configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$. A causa de existencia de electrones desapareados en los orbitales $5p$, existe una mayor probabilidad de que un electrón libre ocupe ese estado, tal como lo muestra la figura B.3, donde la contribución de estados proviene principalmente de este orbital.

La estructura de bandas del antimonio se muestra en la figura B.4, en donde se observa que las bandas de valencia y de conducción se solapan en el nivel de Fermi, y por lo tanto el elemento posee comportamiento metálico.

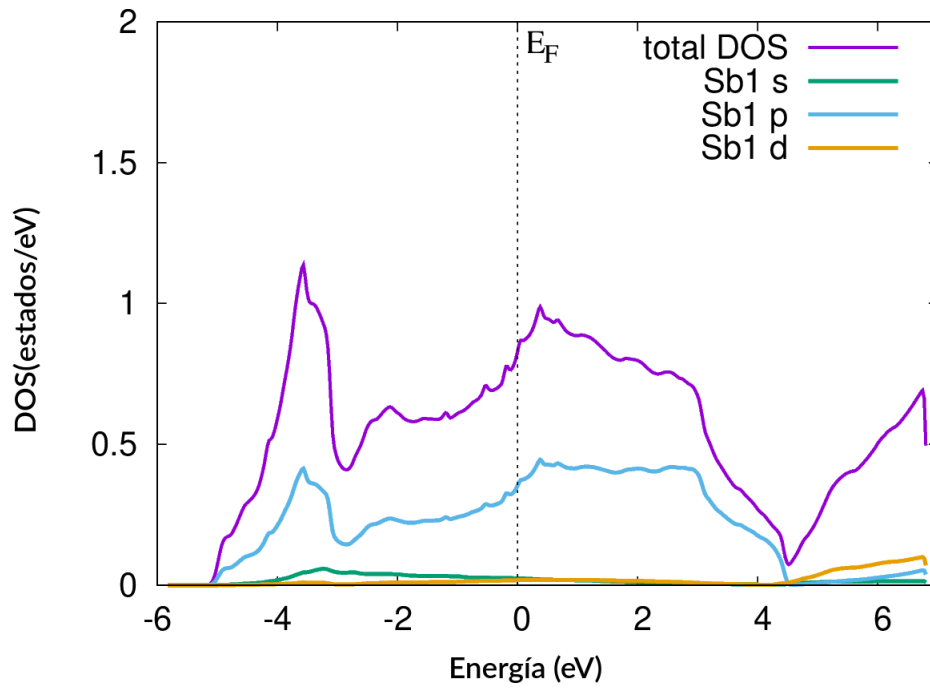


Figura B.3: Densidad de estados del Antimonio.

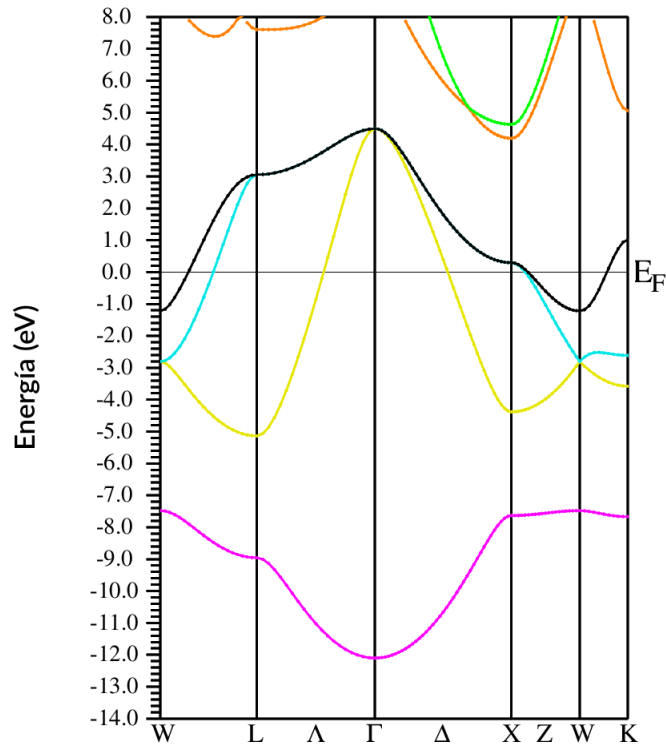


Figura B.4: Estructura de bandas del Antimonio.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Estudio Teórico de las Propiedades Estructurales, Eléctricas y Magnéticas de Aleaciones Tipo Cuasi-Heusler XVSb (X = Ni, Cu, Zn)
---------------	--

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Medina V. María J.	CVLA C	24.817.854
	e-mail	mariajosemvv@gmail.com
	e-mail	
	CVLA C	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLA C	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Aleaciones Cuasi-Heusler, Ferromagnetismo, Ferromagnetismo semimetálico, Teoría del funcional de la densidad, Estructura de bandas, Densidad de estados.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sub líneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Física

Resumen (abstract):

Las aleaciones Cuasi-Heusler son una familia de materiales que tienen estructura cristalina, estabilidad mecánica y exhiben la propiedad de ferromagnetismo semimetálico, siendo su momento magnético determinado por la regla de Slater-Pauling. Estas características las hacen excelentes candidatas para diversas aplicaciones tecnológicas, entre las que destacan la espintrónica. Es por ello que se procedió a estudiar las aleaciones $XVSb$, con $X = Ni, Cu$ y Zn a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), con el fin de conocer sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas. La DFT permite estimar estas propiedades mediante el funcional de la densidad electrónica; en este sentido, las aproximaciones consideradas dentro de la DFT fueron: a) Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) para el cálculo de propiedades estructurales, específicamente el parámetro de red y su energía de formación y b) el potencial Tran-Blaha para el cálculo de propiedades eléctricas y magnéticas, concretamente la densidad de estados (DOS), estructura de bandas y el momento magnético; todas estas obtenidas siguiendo el método de la DFT por medio del software WIEN2k. Tanto para el caso (a) y (b) se consideraron tres arreglos atómicos inequivalentes llamados fase α , β y γ , obteniéndose que solo la aleación $NiVSb$ en la fase α y la aleación $CuVSb$ en su fase β cumplen con todas las propiedades características de los Cuasi-Heusler antes mencionadas. Para estas aleaciones se obtuvo un valor de energía de formación de -14.9009 y -14.8179 eV, un valor de brecha de banda de 0.452 y 1.058 eV; y un momento magnético de 2 y $3 \mu B$, respectivamente. Estos resultados concuerdan con el rango de valores reportados en la bibliografía consultada, haciendo que las aleaciones puedan ser aprovechadas para aplicaciones en el área de espintrónica. Por otra parte, en todas las fases de $ZnVSb$ se determinaron unas energías de formación positivas, lo que indica que este material no es energéticamente estable y no se recomienda su uso práctico. La razón de este hecho puede deberse a la baja resistencia mecánica del Zinc y del Antimonio, los cuales pueden perder su estado de equilibrio al combinarse con el elemento restante resultando en una aleación estructuralmente inestable.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Nombres y Apellidos	ROL / Código CVLAC / e-mail	
López P. Ramón A.	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	5.080.995
	e-mail	rlopezplanes@gmail.com
Betancourt T. Ángel E.	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	8.434.642
	e-mail	a.e.betancourt@gmail.com
Ruíz G. Juan C.	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	8.442.683
	e-mail	juancarlosruizgomez@yahoo.com

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2020	12	10
------	----	----

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-MedinaMaria.pdf	application/pdf

Alcance:

Espacial: Internacional
Temporal: Intemporal

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Física

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio: Física

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Letido el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLAÑOS CUNPELO
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Telemática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.

María José

Br. María J. Medina V.
Autor

R. López

Dr. López P. Ramón A.
Asesor