

Proyectos de Investigación Multidisciplinarios para Grupos de Investigación (PMULTI)

Convocatoria 2024

Título de la Proyecto:

Estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas topológicas de tri-haluros metálicos MCl₃ (M = V, Cr) con impurezas metálicas (Fe, Mn, Cr, V) para aplicaciones en espintrónica

Resultados previos

En este adjunto se presentan tres (3) estudios previos sobre el materiales bidimensionales, como el propuesto en el presente proyecto, con resultados preliminares muy interesante.

1. Estudio de las propiedades magnéticas en materiales bidimensionales centrosimétricos

En el marco de un proyecto VRIP-UNMSM 2023 se estudió las propiedades de magnetos centrosimétricos de materiales bidimensionales. El modelo teórico usado fue el modelo de espín atomístico de Heisenberg. En este modelo el hamiltoniano incluye las interacciones de intercambio, ferromagnética en primeros vecinos (J) y antiferromagnética en segundos vecinos (J2), el campo magnético (h) y anisotropía cristalina uniaxial (K). Se estudió uno de los mecanismos responsables de la formación de los skyrmiones en magnetos centrosimetricos. En este tipo de materiales existe la ausencia de interacción de Dzyaloshinki-Moriya responsable de la formación de skyrmiones en materiales no-centrosimétricos.

Para la simulación fue usado el método de Monte Carlo-Metropolis. La idea era alcanzar fases magnéticas estables del sistema, sin embargo, se conoce que el uso del método de Metrópolis puede llevar a estados atrapados metaestables del sistema en caso el sistema tenga mucha frustración, y en este caso nuestro sistema es especialmente frustrado. Por tanto, para resolver este problema se usa un esquema de reducción paulatina de la temperatura hasta la temperatura deseada, este esquema es conocido como el *annealing* simulado. Al reducir la temperatura del sistema de esta forma, le permite al sistema relajarse lentamente pero con la energía suficiente para poder escapar de cualquier estado metaestable, y por tanto aumenta las posibilidades de alcanzar correctamente los estados más estables del sistema.

Se establecieron, en el algoritmo Metrópolis, 50000 pasos de relajación y 5000 para medir los observables, todo esto bajo el esquema de la reducción paulatina de temperatura, *annealing* simulado. Se redujo la temperatura en 20 pasos, desde $T = 2.0k_b/J$ hasta $T = 0.01k_b/J$, así se obtuvo los estados termodinámicos en equilibrio. Se calcularon observables importantes para caracterizar las fases magnéticas y su topología como la quiralidad (X), el número topológico (Q), la magnetización (M), y la energía interna del sistema (E) y sus contribuciones (Ej, Ej2, Eh, Ek). Estos parámetros permite explicar la transición entre distintas fases magnéticas.

Se determinaron diagramas de numero topológico (Q) versus campo magnético (h) a temperatura $T = 0.01k_b/J$. Este diagrama es mostrado en la Figura 1. Del diagrama se observa que el número topológico presentaba una forma de meseta en las regiones donde existe la formación de skyrmiones magnéticos, es decir, Q es función constante en todo el dominio de campo magnético h en donde se observa la presencia de skyrmiones magnéticos. Para verificar, la presencia de skyrmiones magnéticos, se graficaron los momentos magnéticos del magneto, para de esta forma asegurar la

presencia de skyrmiones. Estos gráficos se pueden observar en los plots internos del a Figura 1 para los valores de h y Q indicados en la misma figura. Este diagrama de realizó para diferentes razones de J_2 y J , específicamente para: $0.5J_2/J$, $0.6J_2/J$, y $0.7J_2/J$. En el primer caso $0.5J_2/J$ se observa un comportamiento un poco irregular con picos entre $h = 0.7$ y $h = 0.25$, por lo que en este rango de campo magnético existe presencia de skyrmiones magnéticos, con un número skyrmionico entre los valores $Q = 2.5$ y 3.5 . Para una razón $0.6J_2/J$ se observa una función constante distinta de cero para el número skyrmiónico, donde el valor del número skyrmiónico es $Q = 12.2$ entre los valores del campo $h = 0.22$ y $h = 0.57$. Finalmente para $0.7J_2/J$ se observa un número skyrmiónico no nulo de valor $Q = 13.88$ para valores del campo magnético de $h = 0.38$ a 0.81 . Con esto datos podemos observar que el número skyrmiónico aumenta al aumentar la razón J_2/J , y no solo ello, podemos observar que la región del campo donde se pueden estabilizar los skyrmiones aumenta significativamente, por tanto es la razón J_2/J el mecanismo responsable de la estabilización de los skyrmiones.

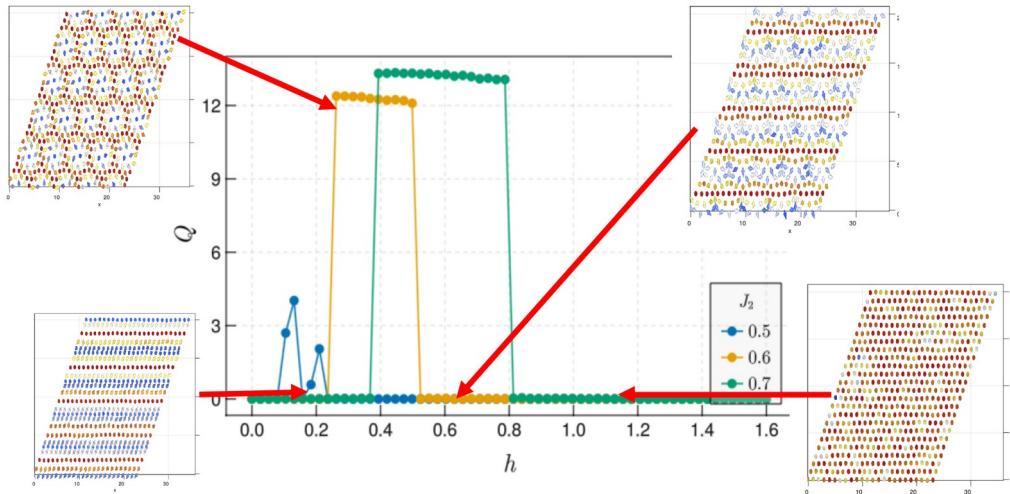


Figura 1. Diagrama de numero topológico (Q) versus campo magnético (h) a temperatura $T = 0.01k_b/J$ para diferentes valores de J_2

Se realizaron cálculos complementarios de magnetización y energía a diferentes campos con el fin poner más en evidencia el papel de la razón J_2/J en la formación de los skyrmiones en este modelo teórico de magneto centrosimétrico con fases magnéticas topológicas.

En la Figura 2 se muestra la curva de magnetización (M) versus campo (h) a la temperatura $T = 0.01kb/J$. Se observa que la magnetización decrece conforme disminuye el campo magnético, con caídas abruptas en los límites de campo observados para las regiones donde existen skyrmiones. Confirmando de esta manera la presencia de skyrmiones. La existencia de estas fases cambia el valor de la magnetización para diferentes valores de J_2 . En el primer caso $0.5J_2/J$ se observa que la magnetización se mantiene casi constante y polarizada ($M = 1$) desde $h = 1.6$ hasta 0.25 , en donde la magnetización cae abruptamente, coincidiendo con uno de los puntos frontera de la fase skyrmiónica. Luego se puede ver otra caída cerca del punto $h = 0.7$, coincidiendo de nuevo con otro punto umbral para la fase skyrmiónica. En el caso de $0.6J_2/J$ se observan dos caídas abruptas en los puntos $h = 0.22$ y $h = 0.57$ coincidiendo con las fronteras de las fases skyrmónicas que se observa en la curva de número topológico versus campo magnético, además, el estado polarizado ($M = 1$) tiene menor duración que en caso anterior. Finalmente para la razón $0.7J_2/J$ se observa dos caídas $h = 0.38$ a $h = 0.81$ coincidiendo con los puntos fronteras de las fases skyrmónicas observados en la curva de número topológico versus campo magnético, en este caso la polarización tiene la menor extensión observada, es así que para este valor de la razón J_2/J las fases magnéticas no-colineales dominan sobre las fases colineales.

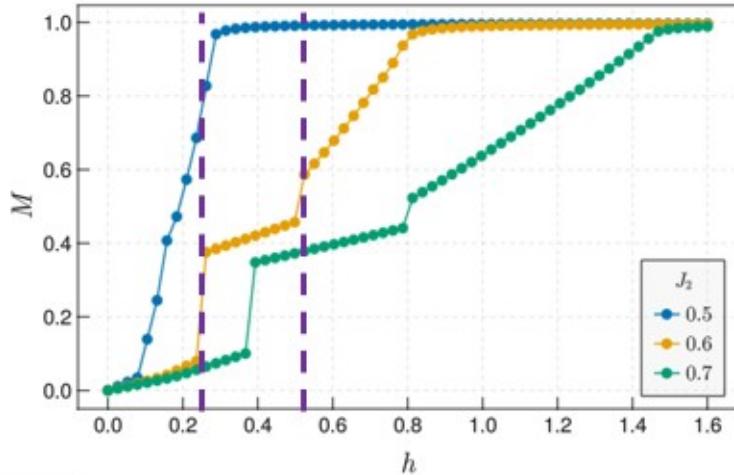


Figura 2. Curva de magnetización (M) versus campo (h) a temperatura $T = 0.01k_b/J$ para diferentes valores de J_2

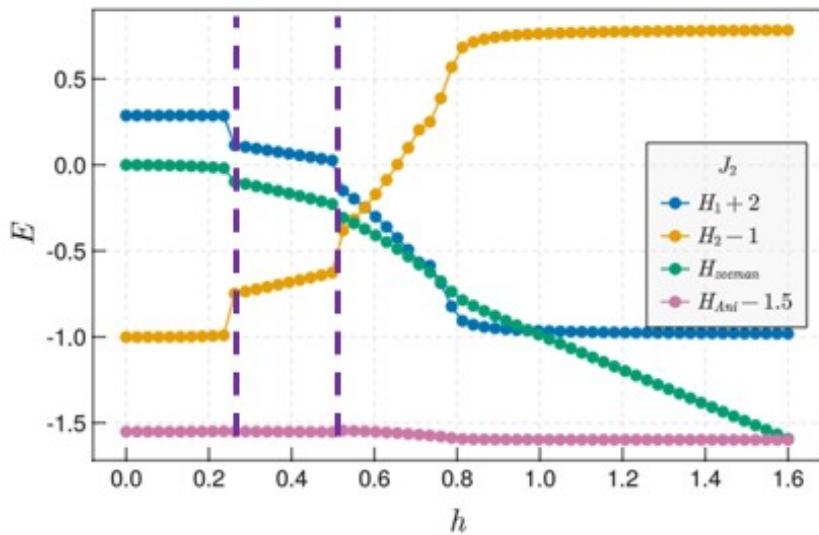


Figura 3. Curva de energía (E) versus campo (h) a temperatura $T = 0.01k_b/J$ para diferentes valores de J_2

En la Figura 3 se muestra la curva de energía (E) versus campo (h). Se muestran las cuatro contribuciones, la energía de intercambio ferromagnética H_1 para primeros vecinos, la energía de intercambio anti-ferromagnética para segundos vecinos H_2 , la energía magnetocrystalina de H_{ani} , y la energía Zeeman H_Z . Los cálculos fueron realizados para la razón $0.6J_2/J$ y temperatura $T = 0.01k_b/J$. Se observa el comportamiento de cada energía con respecto al campo magnético de $h = 0.0$ a 1.6 . La contribución magnetocrystalina, podemos observar, no cambia apreciablemente, manteniéndose constante con el campo. La contribución de intercambio ferromagnético de primeros vecinos cae monótonicamente hasta que alcanza 2 caídas en los puntos $h = 0.22$ y 0.57 , puntos que coinciden con los observados en las curvas anteriores para la formación de skyrmiones magnéticos, después de ello se observa que sigue su descenso monótonico, hasta $h = 0.8$ donde dejar de caer y se vuelve constante. La energía de Zeeman también se comporta del mismo modo inicialmente, sin embargo, siempre es menor a la anterior y nunca se vuelve constante sino sigue cayendo monótonicamente hasta el campo más alto. La curva de energía de intercambio anti-ferromagnética de segundos

vecinos, en cambio, es la única que aumenta con el campo, pero así como las anteriores, como dos aumentos abruptos en $h = 0.22$ y 0.57 . Este comportamiento explica el papel fundamental de esta última interacción, ya que el hecho de que sea positiva indica claramente que la energía nunca es satisfecha, es más, esta insatisfacción de la energía es lo que domina sobre las demás contribuciones. Esto se puede interpretar que a mayor campo la frustración magnética no hace más que aumentar, pero solo cuando la energía alcanzan cierto balance entre $h = 0.22$ y $h = 0.57$ (marcada en la figura), donde se forman redes de skyrmiones, fuera de ello esta frustración promueve otros estados no-colineales topológicamente triviales.

2. Estudio de fases magnéticas en un magneto bidimensional con red cristalina arquimediana

En este trabajo previo se estudiaron las fases magnéticas encontradas en un magneto bidimensional con red cristalina arquimediana CaVO. En este estudio se incluyó la interacción de Dzyaloshinskii-Moriya en modelo teórico de espín clásico de Heisenberg. También se usó el método de Monte Carlo-Metropolis y el *annealing* simulado para calcular computacionalmente las propiedades magnéticas del sistema. Además, para el reconocimiento de las fases magnéticas se usó un enfoque más actual que el método original de cálculo del número skyrmiónico. Este enfoque es capaz de reconocer las zonas dentro de un diagrama de fases de campo magnético aplicado H versus D , donde D es el valor de la constante de Dzyaloshinskii-Moriya.

Con el enfoque tradicional se encuentran fases skyrmónicas, pero falla en discriminar fases intermedias y fases topológicamente triviales. Ver Figura 4. Por tanto, se aplicó el enfoque de red neuronal, que se entrenó con imágenes de las configuraciones finales en todo el conjunto de los parámetros estudiados sobre una red cuadrada, sistema del cual se conoce las regiones para cada fases en un diagrama H versus D para la temperatura de $T = 0.01k_b/J$. Una vez la red neuronal fue entrenada, este fue usado sobre las configuraciones de la nueva red para la identificación de las fases correspondientes para las imágenes de las configuraciones finales obtenidas.

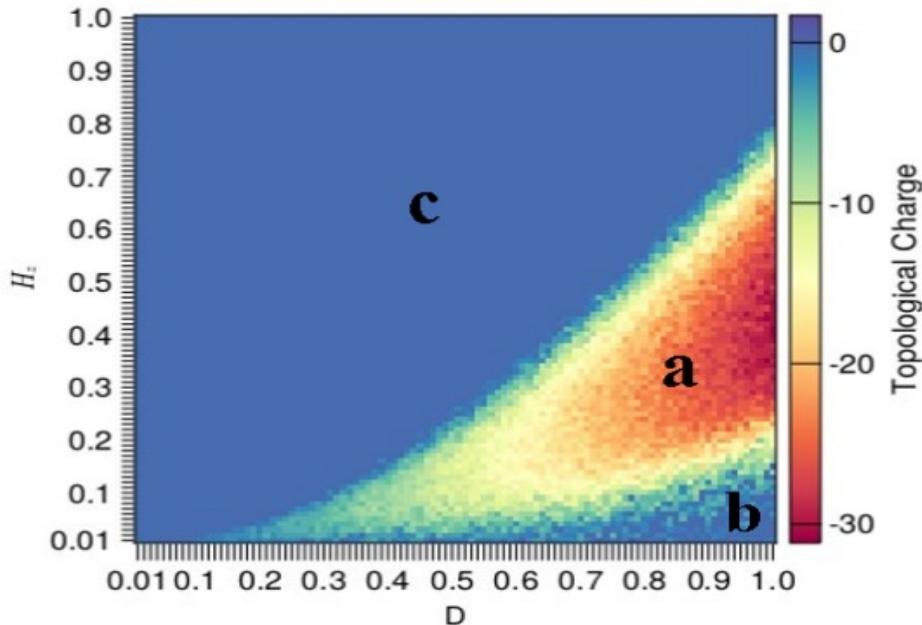


Figura 4. Diagrama para la red cuadrada obtenida solo con el número skyrmionico

La Figura 5 muestra las imágenes, llamadas etiquetas, para los tres tipos de fases magnéticas (a) red de skyrmiones, (b) espiral y (c) ferromagnético. Configuraciones utilizadas para el nuevo enfoque red neuronal.

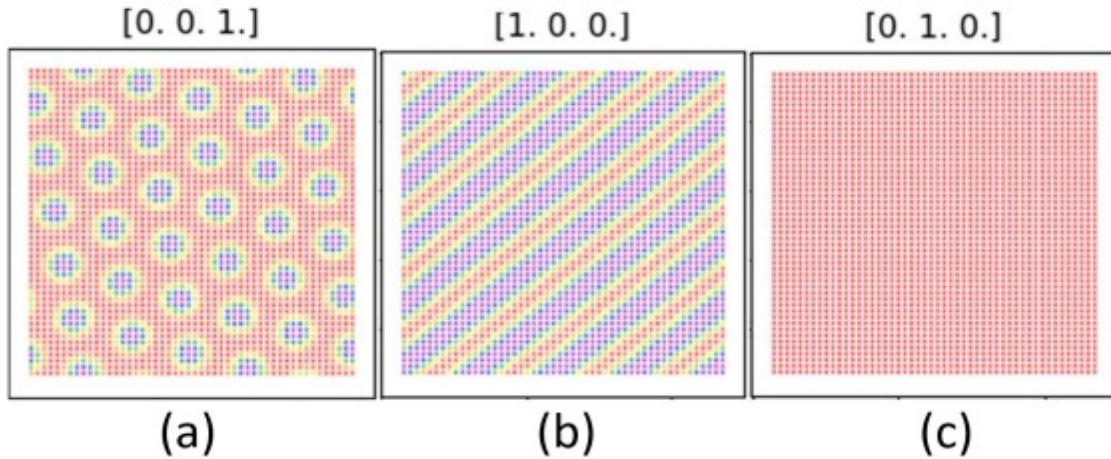


Figura 5. Etiquetas para los tres tipos de fases magnéticas (a) red de skyrmiones, (b) espiral y (c) Ferromagnético

En la Figura 6 se muestra en diagrama campo H versus D para una red cuadrada de 50x50 obtenida con la red neuronal convolucional (CNN) usando las etiquetas mostradas en la Figura 5. Se observa una buena correlación del comportamiento con el diagrama de la Figura 4 validando el nuevo modelo de CNN.

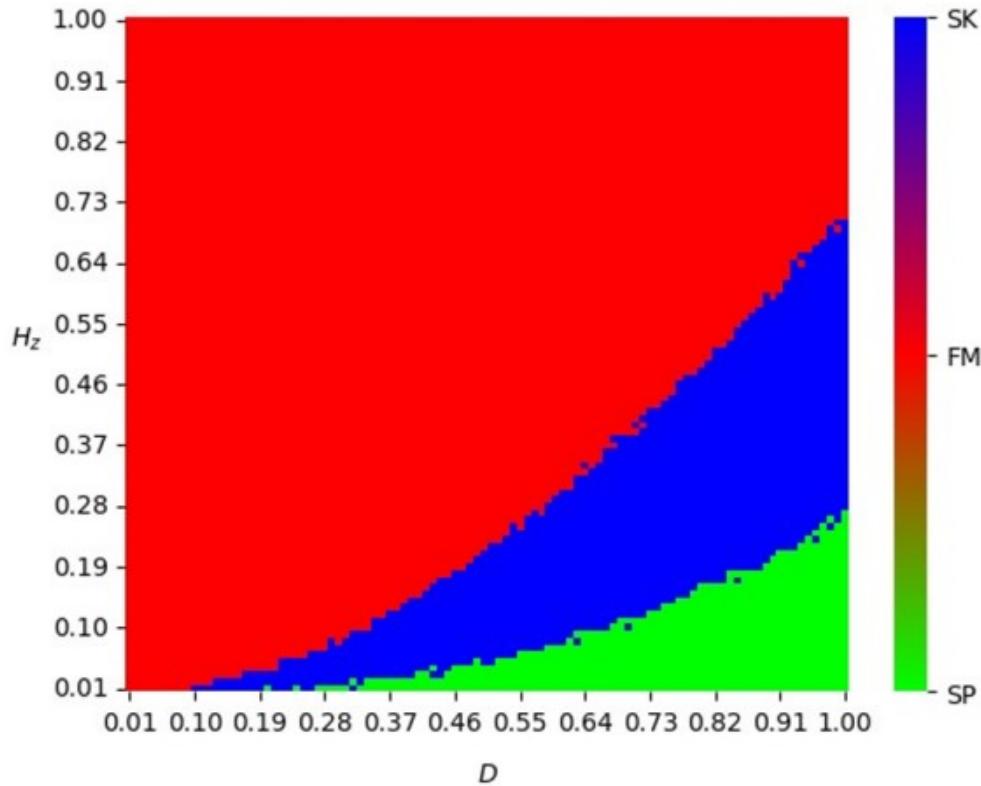


Figura 6. Diagrama para la red cuadrada obtenida solo con la red convolucional

Usando el enfoque CNN, trabajo previamente en una red cuadrada, se modeló el sistema sobre una red cristalina CaVO por presentar una alta frustración geométrica. La Figura 7 muestra la red arquimediana de CAVO. Se usó cien puntos en la grilla de parámetros para el campo magnético de $H/J = 0.01$ a 1.0 y para el parámetro de Dzyaloshinskii-Moriya de $D/J = 0.01$ a 1.0 . Se guardó únicamente las configuraciones finales obtenidas para cada punto de la grilla, en seguida, se identificó las fases magnéticas a las que pertenecían estas configuraciones, usando una red CNN.

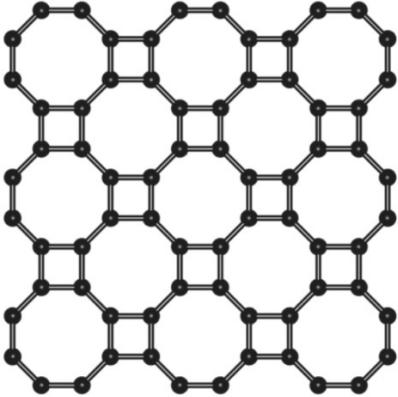


Figura 7. Red cristalina CaVO

La arquitectura de la red convolucional fue basada en el trabajo de Gómez Albarraín de 2022[1]. Este consiste en capas convolucionales de 32 filtros de tamaño 3, sin *padding* y la función de activación de ReLu que tiene la ventaja de rápida convergencia. Además, cada una de estas capas fueron seguidas por un *pool* de tamaño de ventana 2 y una capa de *dropout* de tamaño de 0.25. Finalmente, como en todo red neuronal convolucional, el sistema fue aplanado para que una red neuronal densa pueda lograr la clasificación de múltiples categorías. Para ello se usó una red densa de 128 perceptrones seguida por una capa de *dropout* con un valor de 0.25 y finalmente termina en una capa densa de tres categorías, cada con una función de activación softmax. Esto permite mantener que las probabilidades de las tres categorías sumen la unidad, lo que nos permite identificar de manera precisa a que categoría pertenece cada configuración obtenida con el cálculo Monte Carlo. Con esto se obtiene el diagrama de fase campo H versus D (constante de Dzyaloshinskii-Moriya). La precisión de la clasificación es obtenido mediante las métricas del red neuronal como la matriz de confusión. En la Figura 8 se muestra la matriz de confusión, esta matriz indica la buena concordancia entre las etiquetas reales y las predichas.

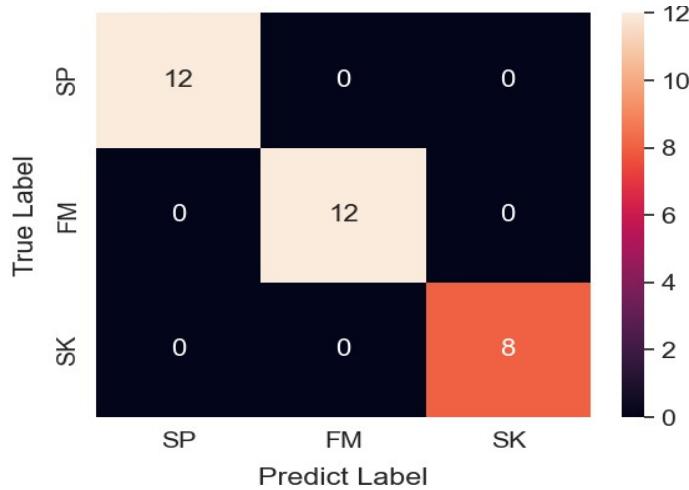


Figura 8. Matriz de confusión indica el acuerdo entre las etiquetas reales y las predichas

La Figura 9 muestra el diagrama de fases H vs D para la red CaVO usando la CNN. El diagrama de fases obtenido con este último método conservó las características presentadas en los diagramas de este tipo con regiones bien definidas para cada fase magnética. Sin embargo, debido a la alta frustración magnética de este modelo, los tiempos de relajación obtenidos no fueron suficientes para algunos valores de los parámetros. Esto provocó que haya puntos extra en el diagrama final. Naturalmente, este efecto se puede resolver apenas aumentando el tiempo de la simulación, claro con un mayor recurso computacional.

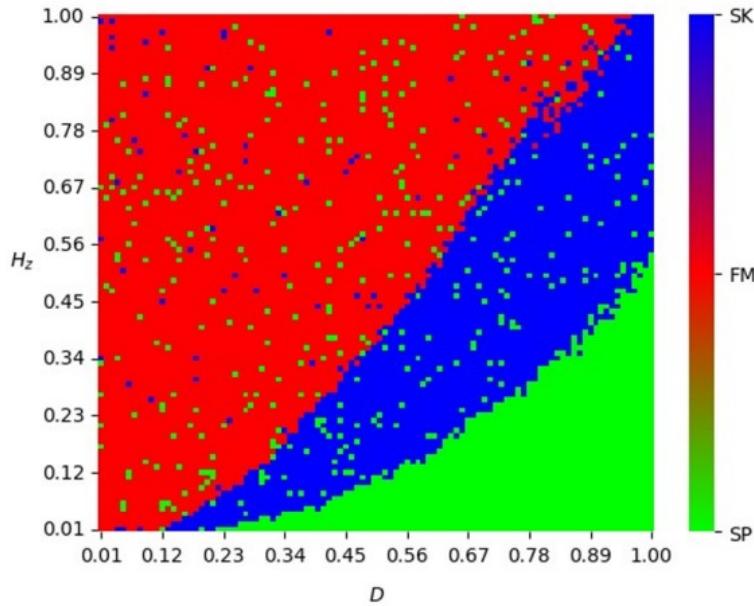


Figura 9. Diagrama de Fases campo H versus D a $T = 0.01\text{kb/J}$ para la red CaVO

La Figura 10 muestra configuraciones obtenidas con el modelo de la CNN para la red arquimediana CaVO. Se puede observar diferentes configuraciones como las presencia de skyrmiones (a), estructura tipo helicoidal, y el estado ferromagnético.

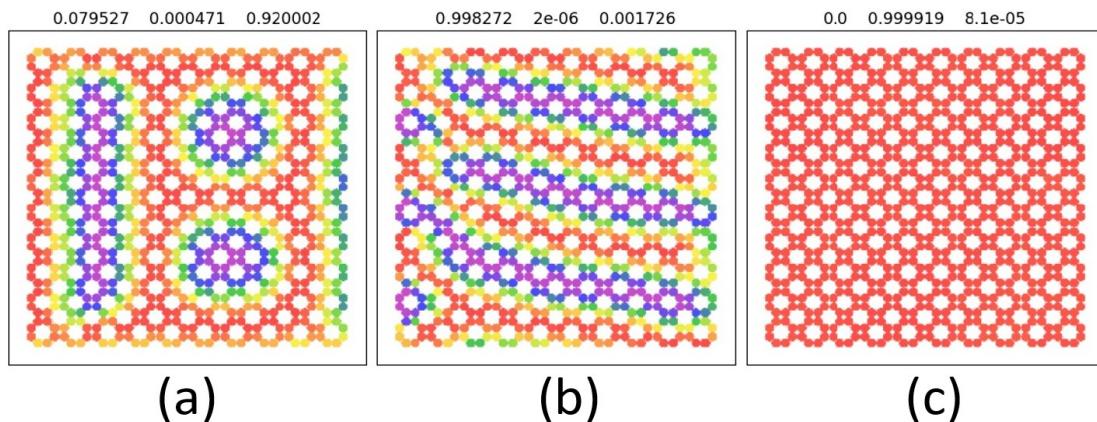


Figura 10. Fases magnéticas encontradas en la red CaVO, (a) Skyrmionica,(b) Espiral y (C) Ferromagnética

Este estudio fue presentado en un evento internacional, VIII NanoMat 2023, Brasil, en el que se obtuvo mención honorífica al trabajo presentado.

3. Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de FeCl₃

En este trabajo, se realiza un estudio preliminar de las propiedades estructurales y electrónicas del trihaluro, FeCl₃, mediante cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), con la corrección de Hubbard para tratar los efectos de correlación electrónica principalmente de los orbitales 3d de los átomos de Fe.

Usamos el software SIESTA [2,3] para realizar los cálculos de DFT, la elección de este software es debido a su reducido coste computacional en comparación con otros software más como Quantum ESPRESSO, VASP, Wien2K, etc. SIESTA usa orbitales atómicos para describir las funciones de Kohn-Sham, por lo que la elección de las bases y los pseudo-potenciales es un factor importante en la simulación de las propiedades electrónicas. Por tanto, fue usado pseudo-potenciales y bases del conjunto de base datos SIMUNE, que alberga pseudo-potenciales y bases optimizados para ciertos elementos atómicos [4].

Fue considerado la celda primitiva del FeCl₃ (red triclínica), que posee 8 átomos por celda, como puede observarse en la Figura 11(a), lo cual facilitó los cálculos al requerirse menos tiempo computacional. Un funcional de tipo GGA-PBE fue usado para describir los efectos cuánticos de intercambio y correlación electrónico, y también fue usado correcciones de Hubbard ($U = 1.0$ y 2.0) que aplica un campo efectivo para la de-correlación de los electrones en los orbitales 3d y 3p de los átomos de Fe y Cl, respectivamente.

Para los cálculos de autoconsistencia fue usado una densidad de punto K de Monkhorst–Pack ($5 \times 5 \times 5$) del espacio recíproco, y fue seleccionada la convergencia (10^{-4}) en función de la matriz de densidad. La optimización estructural de la celda primitiva fue llevado a cabo mediante el método de gradiente conjugado (CG) con una tolerancia de 0.01 eV/Å.

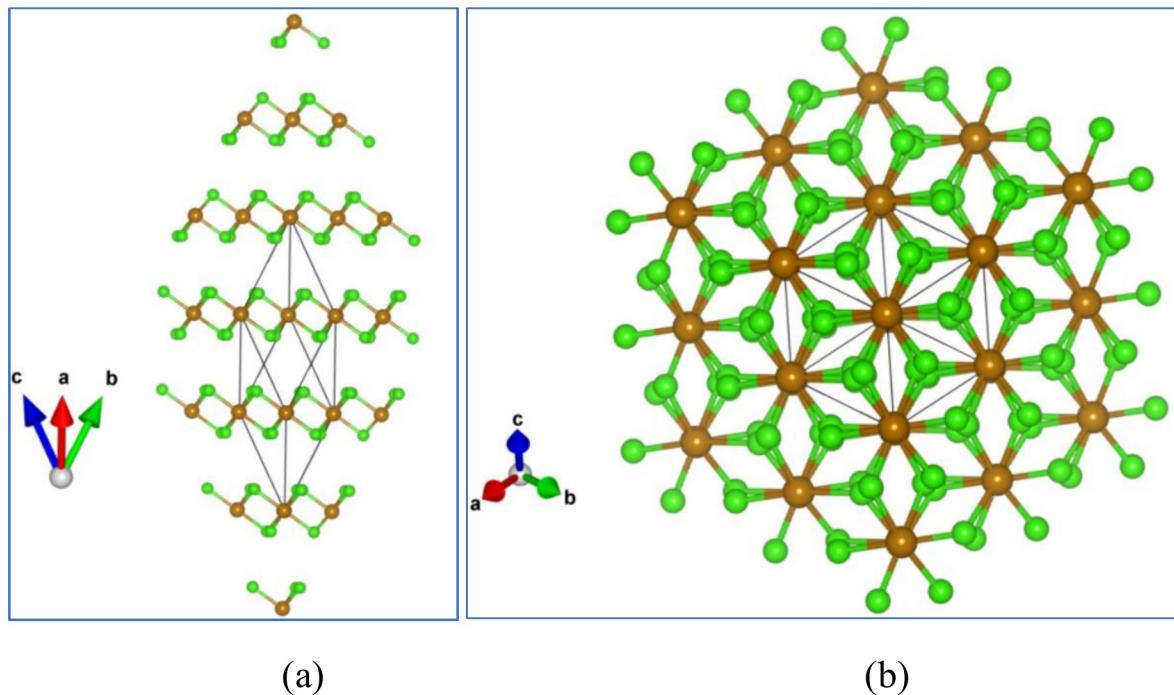


Figura 11. Estructura atómica del FeCl₃. (a) Expansión de la celda primitiva, encontrándose capas 2D en la dirección x. (b) Vista superior del sistema FeCl₃, observándose un arreglo triangular de los átomos de Fe.

En la literatura existen muy pocas investigaciones sobre las propiedades estructurales y electrónicas del *bulk* de FeCl₃, y los artículos científicos que existen describen al FeCl₃ como un material no metálico con una configuración ferromagnética en su estado fundamental [4–6]. En la Figura 2 se muestra las estructuras de bandas electrónicas y densidad de estados del FeCl₃ sin corrección de Hubbard y con un valor de corrección de U = 2.0 eV. A través de nuestros cálculos es mostrado que el sistema FeCl₃ tiene un comportamiento no metálico con un gap electrónico de aproximadamente 1.14 eV cuando es aplicado la corrección de Hubbard. Sin embargo, en la literatura, fue reportado teóricamente bajo cálculos de DFT que el FeCl₃ tiene una valor de gap de 2.92 eV [4]. Sin embargo, esta diferencia de valores de los gap de energía, es debido a la elección del funcional con el cual se realizan los cálculos.

Como se sabe, los funcionales de tipo GGA-PBE tienden a subestimar los valores de gap, y para lo cual es requerido el uso de funcionales de tipo híbrido, como por ejemplo el funcional de tipo HSE06, los cuales poseen una cierta contribución de funcional de Hartree-Fock [7]. Sin embargo, estos tipos de funcionales, son computacionalmente costosos, es decir, en el estudio de materiales magnéticos como el caso del sistema FeCl₃, que requiere el uso de correcciones de Hubbard, el costo computacional se incrementa considerablemente [8].

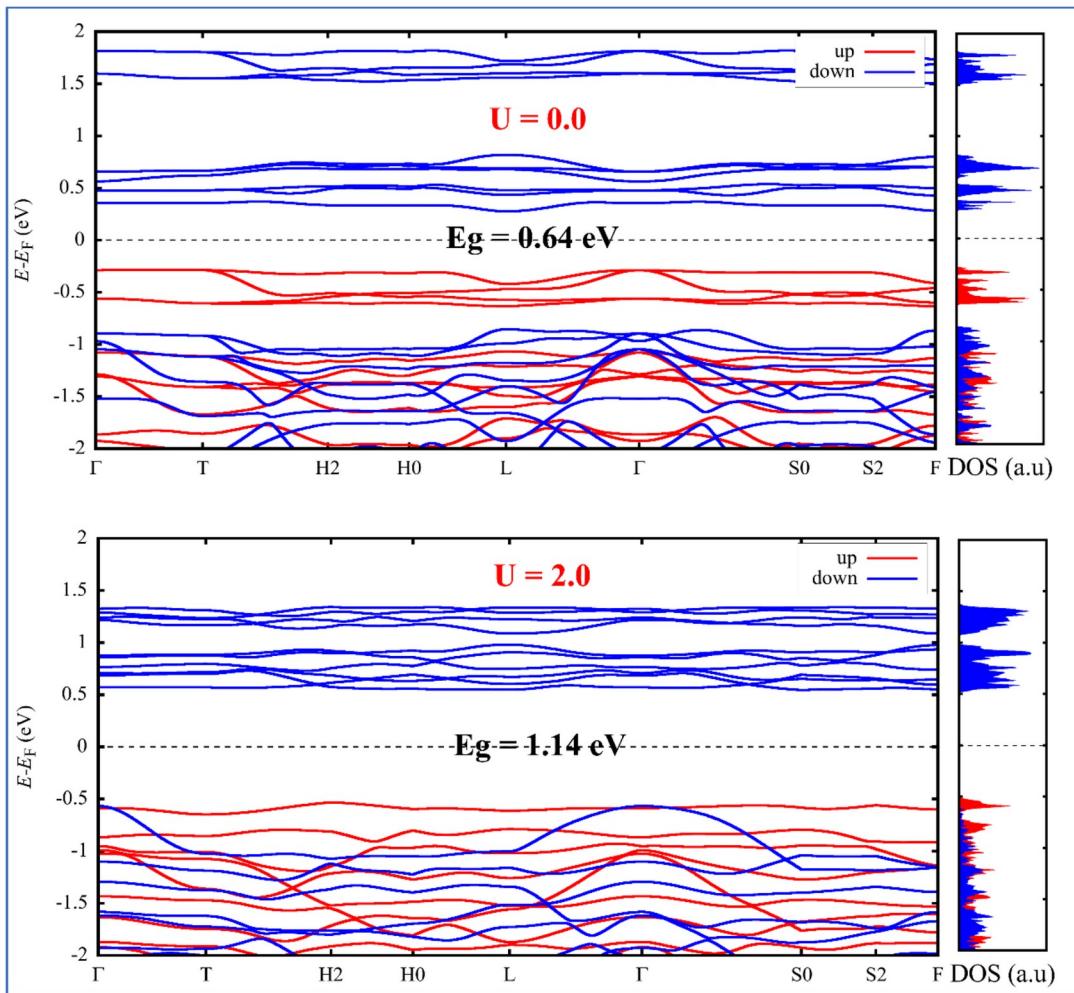


Figura 12. Estructura de bandas electrónicas y densidad de estados polarizados up y down, para el sistema FeCl₃. Arriba: sin aplicación de la corrección de Hubbard. Abajo: con un valor de corrección de Hubbard de U=2.0 eV.

En la Tabla 1 se muestra los valores de algunos parámetros característicos del sistema FeCl₃ calculados en este trabajo, y algunos valores reportados en la literatura. Como puede observarse, nuestros valores están en buen acuerdo con la literatura, a pesar de solo haber corregido la correlación electrónica con una valor de U = 2.0 eV. Se podría esperar que para mayores valores de U estos parámetros sean más próximas a lo reportado experimentalmente.

U_{eff} (eV)	0	2	Exp.[8]	Ref. [4]	Ref. [3]
d_{in} (Å)	3.44	3.42	3.50	3.42	---
d_{ad} (Å)	3.26	3.28	---	2.76	---
M_{Fe} (μ)	3.95	4.01	4.30	4.10	4.10
M_{Cl} (μ)	0.34	0.31	---	0.22	---
θ°	90.46	89.92	---	84.12	84.4

Tabla 1. Parámetros estructurales del sistema FeCl₃. d_{in} , d_{ad} , M_{Fe} (μ), M_{Cl} (μ), θ° , representa la distancia intra-capa y inter-capa de los átomos de Cl, los momentos magnéticos de los átomos de Fe, y Cl, ángulo sólido de Cl-Fe-Cl, respectivamente.

En resumen, podemos mencionar que este trabajo previo muestra resultados preliminares del estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema FeCl₃ usando DFT. La importancia de la corrección de Hubbard para los electrones de tipo d en general es mostrado en los gráficos de estructura de bandas, indicando que para valores mayores a U > 2 eV, se podría esperar valores de los parámetros estructurales y electrónicos del FeCl₃ más cercanos a los reportado en la literatura científica.

Referencias

- [1] F. A. Gómez Albarracín and H. D. Rosales, “Machine learning techniques to construct detailed phase diagrams for skyrmion systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 105, no. 21, p. 214423, Jun. 2022, doi: 10.1103/PhysRevB.105.214423.
- [2] J. M. Soler et al., “The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2745–2779, Mar. 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [3] A. García et al., “Siesta: Recent developments and applications,” *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 20, 2020, doi: 10.1063/5.0005077.
- [4] Z. Guan and S. Ni, “Prediction of High Curie Temperature, Large Magnetic Crystal Anisotropy, and Carrier Doping-Induced Half-Metallicity in Two-Dimensional Ferromagnetic FeX₃(X = F, Cl, Br, and I) Monolayers,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 30, pp. 16700–16710, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c03915.
- [5] Y. Li and Q. Yue, “First-principles study of electronic and magnetic properties of FeC₁₃-based graphite intercalation compounds,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 425, pp. 72–77, 2013, doi: 10.1016/j.physb.2013.05.030.
- [6] J. Nathaniel and X. Q. Wang, “Tunable electron and hole doping in FeCl₃ intercalated graphene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 21, pp. 2012–2015, 2012, doi:10.1063/1.4722817.
- [7] X. Liao et al., “Density Functional Theory for Electrocatalysis,” *Energy and Environmental*

Materials, vol. 5, no. 1. John Wiley and Sons Inc, pp. 157–185, 2022, doi:10.1002/eem2.12204.

- [8] P. Verma and D. G. Truhlar, “Status and Challenges of Density Functional Theory,” Trends Chem., vol. 2, no. 4, pp. 302–318, 2020, doi: 10.1016/j.trechm.2020.02.005.
- [9] N. W. Gregory, “The Crystal Structure of Ferric Bromide,” J. Am. Chem. Soc., vol. 73, no.1, pp. 472–473, Jan. 1951, doi: 10.1021/ja01145a511.