

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

Metodología

En este proyecto, se llevará a cabo el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del sistema MCl₃ (M = V, Cr) dopado con átomos metálicos Fe, Mn, Cr y V. Este estudio se realizará mediante cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), Monte Carlo-Metrópolis y *Deep Learning*. A continuación se describe la metodología en forma detallada de forma secuencial en concordancia con las actividades a realizar y los objetivos específicos propuestos.

Primeramente se realizarán cálculos de DFT utilizando los softwares Quantum ESPRESSO [1], y SIESTA [2], ambos programas de código abierto desarrollados para realizar cálculos teóricos a nivel de la DFT. Algunos cálculos, los que requieren alto costo computacional, se realizarán con el programa VASP (<https://www.vasp.at/>) que se propone comprar. Con estos cálculos, se buscará optimizar estructuralmente el sistema MCl₃ tanto sin dopar como dopado. También se buscará validar los funcionales de intercambio y correlación (PBE, HSE06, B3LYP, etc.), con los cuales las propiedades electrónicas, estructurales y termodinámicas tengan una buena correlación con los resultados de la literatura.

En la Figura 1 se muestra el diagrama de flujo de los cálculos con DFT, donde muestra los pasos para la determinación de la estabilidad estructural del sistema estudiado. Para esto, se calculará la estructura de bandas electrónicas, energía cohesiva y energía de formación [3].

La energía cohesiva es un parámetro físico que representa la energía necesaria para disociar una estructura en sus componentes atómicos, siendo un descriptor de la fuerza de los enlaces entre átomos en un sistema [3]. La energía cohesiva de un sistema A_mB_n puede calcularse utilizando la siguiente fórmula [3]:

$$E_{co} = \frac{m \times E(A) + n \times E(B) - E(A_mB_n)}{m+n} \quad (1)$$

donde m y n son los números de A y B en la fórmula química, $E(A_mB_n)$ es la energía total del sistema compuesto, y $E(A)$ y $E(B)$ representan las energías totales de los elementos A y B.

Por otro lado, la energía de formación representa la estabilidad termodinámica de un sistema físico [3]. Energías de formación más negativas indican mejor estabilidad termodinámica, indicando que el sistema posiblemente podría ser sintetizado experimentalmente. Para un sistema compuesto de acuerdo a la fórmula química A_mB_n la energía de formación se calcula de la siguiente manera:

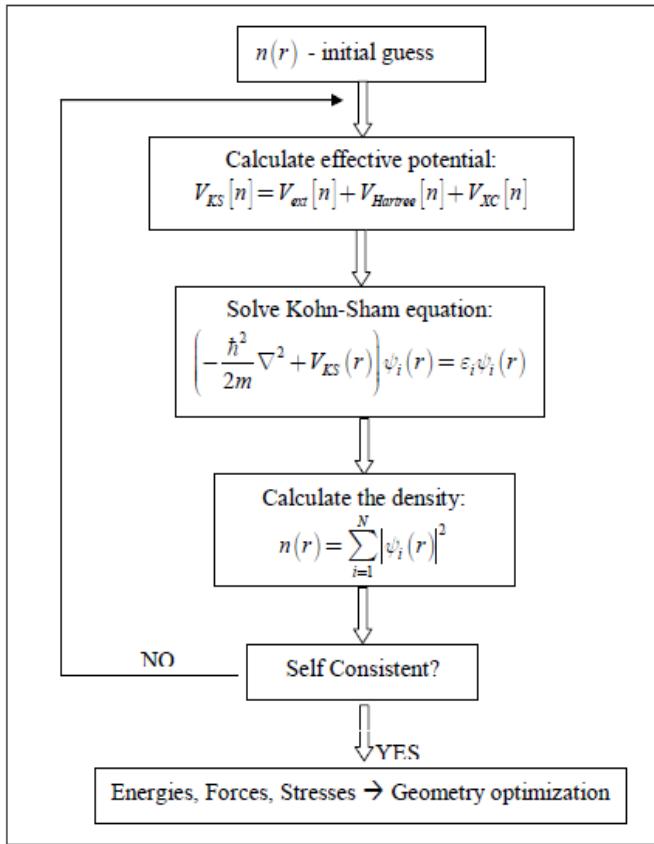


Figura 1 Diagrama de flujo de los cálculos con DFT (tomado de [5])

$$E_f = \frac{m \times E(A) + n \times E(B) - E(A_m B_n)}{m+n} \quad (2)$$

Esta ecuación es muy similar a la ecuación (1), sin embargo $E(A)$ y $E(B)$ son las energías totales de los elementos A y B en su estado más favorable (generalmente en estado sólido). La energía de formación será muy importante para determinar la estabilidad termodinámica de los dopantes sobre el sistema MCl_3 ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$).

El análisis de las propiedades electrónicas se llevará a cabo mediante cálculos de DFT+U. En estos cálculos se incluye una corrección al modelo teórico, la corrección de Hubbard, con ello se obtendrá una mejor descripción de las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema.

La corrección de Hubbard, o término U de Hubbard, es una modificación introducida en la teoría de la densidad funcional (DFT) para abordar las limitaciones de esta teoría en la descripción de la correlación electrónica en sistemas fuertemente correlacionados, como aquellos con electrones d o f [4]. En la DFT estándar, las aproximaciones de intercambio y correlación pueden no ser suficientes para capturar completamente los efectos de la interacción electrónica en estos sistemas. La corrección de Hubbard es capaz de incluir la llamada “repulsión *in situ*”, que surge de la repulsión de Coulomb entre electrones en los mismos orbitales atómicos y, por tanto, puede explicar la transición entre el comportamiento conductor y aislante de estos sistemas [4]. Basado en este modelo, se puede formular un nuevo hamiltoniano con un término aditivo de Hubbard que describa

explícitamente las interacciones electrónicas. El hamiltoniano de Hubbard aditivo se puede escribir en su forma más simple de la siguiente manera [4]:

$$H_{Hub} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (3)$$

Como puede observarse en la ecuación anterior, el hamiltoniano de Hubbard depende de dos términos t y U , donde $\langle i,j \rangle$ denota sitios atómicos vecinos más cercanos y $c_{i,\sigma}^\dagger$, $c_{j,\sigma}$ y $n_{i,\sigma}$ son operadores electrónicos de creación, aniquilación y número de electrones de espín en el sitio, respectivamente [4]. La amplitud de salto t es proporcional al ancho de banda (dispersión) de los electrones de valencia, mientras que el término de repulsión de Coulomb en el sitio U es proporcional al producto de los números de ocupación de los estados atómicos en el mismo sitio [4]. El carácter aislante del sistema se desarrolla cuando los electrones no tienen suficiente energía para superar el potencial de repulsión de otros electrones en sitios vecinos, es decir, cuando $t \ll U$.

Para estudiar las propiedades de transporte electrónico, es decir, la interacción entre los electrones de conducción y los momentos magnéticos de la estructura magnética, se calculará la conductividad de Hall, usando el hamiltoniano *tight-binding* que describe la interacción entre los espines de los electrones conductores y los momentos magnéticos de los átomos magnéticos [6]. Para ello se necesitan los momentos magnéticos de los átomos de la red obtenidos en la simulación de Monte Carlo. Se debe encontrar los autovalores y autofunciones del hamiltoniano. Estas autofunciones y sus autovalores son usados para calcular la conductividad Hall transversal y longitudinal usando la formulación de Kubo [6]. Esto se calculará para todos los parámetros de temperatura y campo en los que se realice en los cálculos anteriores

Para calcular las interacciones magnéticas de intercambio y de Dzyaloshinskii-Moriya del sistema MCl3 dopado se empleará el formalismo de Liechtenstein, implementado en el programa de código abierto TB2J. Se calcularán los valores de las constantes de intercambio (J), los vectores de Dzyaloshinskii-Moriya (D) y la anisotropía magnetocristalina (K) [7]. El método Liechtenstein-Katsnelson-Antropov-Gubanov (LKAG), utiliza las funciones de Green para calcular las interacciones magnéticas de Heisenberg, considerando la rotación del espín local con una perturbación [7]. De manera resumida las funciones de Green en el espacio recíproco pueden expresarse de la siguiente manera [7]:

$$G(\vec{k}, \epsilon) = (\epsilon S(\vec{k}) - H(\vec{k}))^{-1}$$

donde $H(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} H(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ y $S(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} S(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$, son el hamiltoniano del sistema y las matrices de superposición en el espacio recíproco. Para el cálculo de las constantes de intercambio y los vectores de Dzyaloshinskii-Moriya usaremos el algoritmo propuesto por Xu He y colaboradores [7]. El método LKAG proporciona una perspectiva única al permitir la determinación de parámetros de interacción magnética directamente desde la solución del estado fundamental del sistema. Su aplicabilidad a sistemas ferromagnéticos y anti-ferromagnéticos, junto con la capacidad de considerar efectos relativistas y acoplamientos espín-órbita, lo convierten en una herramienta versátil y poderosa.

El estudio de los estados magnéticos topológicos en el sistema MCl3 dopado se llevará a cabo mediante simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis. Usaremos un paquete implementado en el grupo usando en lenguajes FORTRAN, C++ y Julia. Asimismo, si fuera necesario, usaremos el

VAMPIRE, software *open source* especializado en modelo atomístico, donde ya está implementado.

En las simulaciones se incluirá un proceso de *simulated annealing* para encontrar estados excitados cercanos al estado fundamental. Se utilizará la estructura cristalina optimizada y las constantes de intercambio y los vectores de Dzyaloshinskii-Moriya, previamente calculadas por DFT, para construir el hamiltoniano efectivo de Heisenberg. El hamiltoniano de nuestro modelo efectivo de espín clásico es definida por la ecuación [8]:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}^m \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{\langle ij \rangle} k_u (\vec{e}_u \cdot \vec{S}_i)^2 - \sum_{\langle ij \rangle} \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) - g \mu_B \sum_{\langle ij \rangle} \vec{H}_{ext} \cdot \vec{S}_i \quad (4)$$

El cual incluye, las contribuciones energéticas, de la interacción de intercambio H_j , la anisotropía magnetocrystalina H_k , la interacción Dzyaloshinskii-Moriya H_D y la interacción Zeeman H_z . Este modelo se aplica a todos los átomos magnéticos en sus respectivas posiciones atómicas, calculando así la energía interna del sistema.

El algoritmo Metrópolis genera nuevos estados termodinámicos del sistema, escogiendo un átomo magnético i de manera aleatoria, usando números pseudo-aleatorios, luego intenta alterar la dirección del momento magnético a una nueva dirección, usando un método adaptativo que trata de muestrear el espacio tridimensional de manera uniforme. Este paso es repetido N veces, donde N es el tamaño del sistema.

Siendo $\Delta E = E' - E$, la diferencia de energía entre la nueva configuración y la original, se procede de la siguiente manera: si $\Delta E < 0$, la nueva configuración es aceptada, pero si $\Delta E > 0$, la nueva configuración es aceptada con una probabilidad P , definida como:

$$P = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5)$$

Repitiendo este procedimiento de forma iterativa, se generan una cadena de nuevas configuraciones. Las condiciones anteriores aseguran que el sistema alcance el equilibrio después de suficiente tiempo o número de iteraciones [9].

La Figura 2 muestra el esquema general del algoritmo de Monte Carlo-Metrópolis indicando los pasos a seguir descrito lineas arriba. Este procedimiento será repetido la veces que sea necesario.

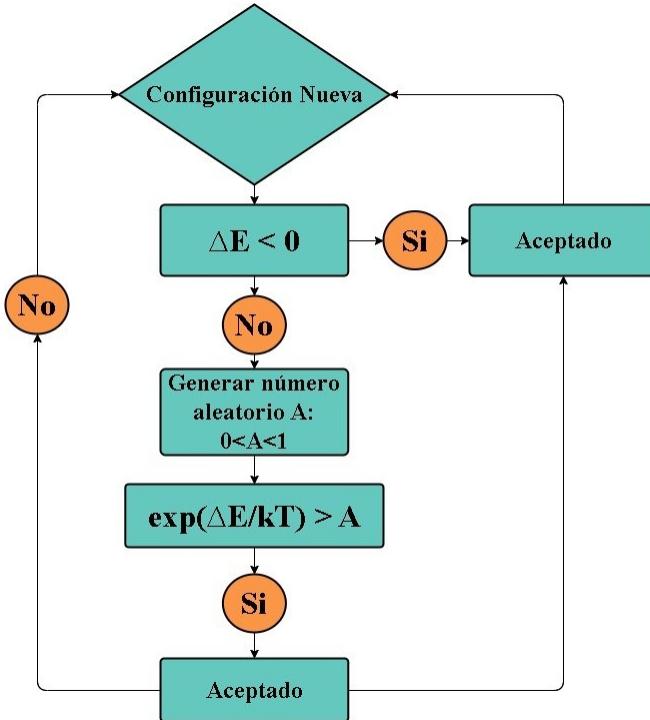


Figura 2. Esquema general del algoritmo Monte Carlo-Metrópolis

En los materiales tipo tri-haluros, como las que se propone en la presente, los sistemas poseen muchos mínimos energéticos metaestables y la idea es alcanzar el mínimo global. Para asegurar aquello se utilizará el procedimiento llamado *simulated annealing*. Este procedimiento consiste en disminuir la temperatura en varios pasos no uniformes, la idea detrás de este método es que el sistema se relaje poseyendo suficiente energía para escapar de cualquier mínimo local, alcanzando así el mínimo global. En la Figura 3 se muestra un diagrama de flujo de este procedimiento para n pasos de recorrido.

El esquema de *simulated annealing* está dado por la siguiente ecuación [10]:

$$T = T_i \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{n/19} \quad (6)$$

donde T_f es la temperatura final, T_i la temperatura inicial y n el número de pasos de temperatura usados, n toma valores de 0 a 19 en nuestra propuesta, como sugerida en la ref. [10].

Bajo esta metodología descrita, se calcularán observables importantes del sistema, usando el muestreo de importancia, que es un promedio simple del observable entre todo el conjunto de configuraciones generadas.

Entre los observables a ser calculados se encuentran el número topológico, la quiralidad, susceptibilidad magnética, factor de estructura estático y la magnetización. El cálculo del número topológico está dado por la siguiente relación [12]:

$$Q = \frac{1}{4\pi} \sum_l A_l \quad (7)$$

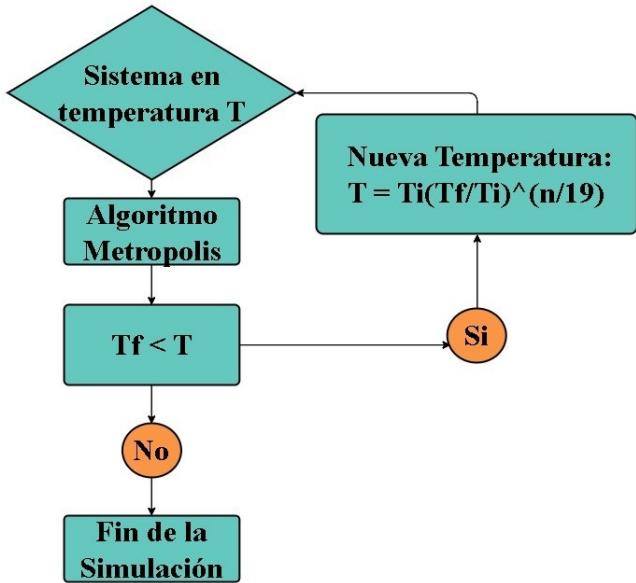


Figura 3. Diagrama de flujo para el *simulated annealing* para la dinámica de espín atomístico, sin embargo, se aplica el mismo algoritmo para Monte Carlo (en base a la ref. [11]).

Estos observables calculados se utilizarán para construir los diagramas de fase B-T del sistema MC13, donde B representa el valor del campo magnético aplicado y T corresponde a la temperatura absoluta del sistema. Para ello, además del método anterior, se calcularán los valores de los tiempos de equilibración y de autocorrelación. Esto con el objetivo de calibrar los cálculos y obtener los estados de equilibrio y el error de los cálculos, respectivamente.

Las configuraciones resultantes del sistema, después del proceso de minimización mediante Monte Carlo-Metropolis, se emplearán para entrenar una red neuronal convolucional (CNN) con el propósito de identificar con mayor precisión las diversas texturas de espín topológico. Para ello se entrenará la red convolucional con las configuraciones de un sistema bien estudiado en la literatura para poder validar la idoneidad de las predicciones de la CNN.

Usaremos redes convolucionales ya que estas redes tienen la capacidad de encontrar patrones en las imágenes dadas, las que usan para clasificarlas. Las texturas magnéticas topológicas en general poseen muchas características visuales debido a su topología en espacio real, esto hace adecuado el uso de este tipo de redes neuronales.

Generalmente una arquitectura de red neuronal convolucional consiste en capas convolucionales con función de activación ReLu, capas Dropout y MaxPooling, de manera consecutiva. El fin es resaltar las características más importantes de las fases magnéticas. Posteriormente continúan redes neuronales densas que disminuyen la dimensionalidad de la información y permite clasificar en las categorías escogidas. Este ultimo paso generalmente se hace con un capa de redes neuronales densas, donde el número de nodos coincide con el número de categorías, y se usa una función de activación Softmax para obtener buenas probabilidades. La Figura 4 muestra este modelo esquemáticamente.

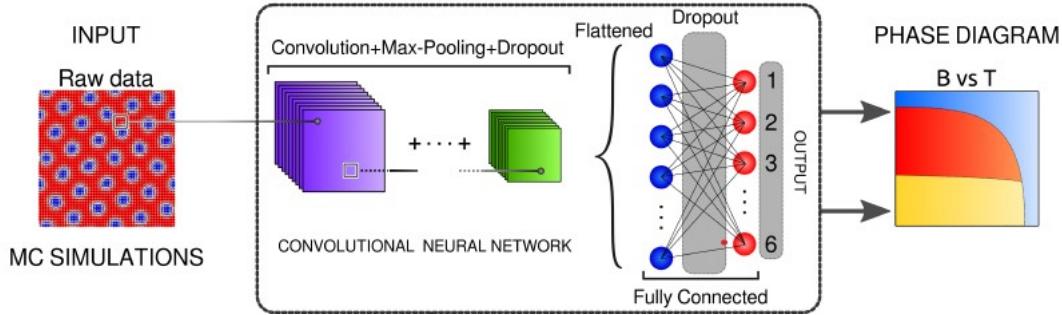


Figura 4. Esquema general para el uso de redes neuronales convolucionales en la clasificación de fases magnéticas (tomado de [13]).

Se realizarán cálculos para una grilla de 100×100 puntos entre los valores para el campo de $B = 0$ a 10 T y para la temperatura de $T = 0$ a 100 K, rangos de parámetros que generalmente son los valores a los que se espera se formen las fases magnéticas topológicas. El cálculo se repetirá al menos 5 veces para una sola combinación de los parámetros del modelo efectivo de espín. Se guardan todos los cálculos obtenidos, los cálculos de los observables y las configuraciones finales. Se identifica las fases magnéticas topológicas cuya clasificación es más directa y con ello se construye un *dataset* que usará una porción de las configuraciones obtenidas para la red neuronal, y estará dividido en un número de categorías igual al número de fases encontradas en el sistema. Posteriormente, se entrenará la red neuronal convolucional usando este *dataset*, una vez las métricas de la red neuronal convolucional indiquen gran acuerdo entre las etiquetas reales y las previstas por la red neuronal (matriz de confusión), se identificará las fases magnéticas a las que pertenecen todas las configuraciones obtenidas. Las fases identificadas para cada valor de los parámetros son usadas para construir el diagrama B vs T y de esta manera se obtiene el espacio de fases completo del sistema.

Se emplearán al menos tres arquitecturas de red convolucional para evaluar su eficacia en la clasificación y la generación de diagramas de fase B-T. Se compararán sus métricas, así como las matrices de confusión, con el objetivo de analizar y contrastar su rendimiento en este contexto. Este enfoque proporciona una ventaja sobre el método convencional de calcular el número skyrmiónico. La mayor ventaja de usar la red convolucional es que permite distinguir una mayor variedad de estados, incluyendo fases magnéticas topológicas intermedias y fases skyrmónicas anti-ferromagnéticas que no son fácilmente distinguibles mediante el enfoque tradicional.

Bajo las metodologías mencionadas anteriormente, será posible investigar el impacto de la sustitución de un átomo magnético en el sistema MCl₃, y cómo su concentración afecta las propiedades topológicas de los skyrmions encontrados.

La Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM) cuenta con el Laboratorio de Modelamiento y Simulación Computacional (LMSC) a cargo del grupo de investigación GMCAN (Grupo de Métodos Computacionales Aplicado a Nanomateriales - <http://gmcn.unmsm.edu.pe>), grupo participante principal del proyecto. El laboratorio LMSC cuenta con diez (10) estaciones de trabajo de alto rendimiento. En la imagen adjunta (final del archivo) se puede observar la fotografía de estos equipos. Estas estaciones están equipadas con 2xCPUs: 24cores, 128GB RAM, y un acelerador GPU: 3840 cudas. Las

estaciones cuentan con herramientas de software de código abierto como: Quantum EXPRESSO y SIESTA para cálculos de primeros principios, LAMMPS y XMD para la simulación con Dinámica Molecular, VAMPIRE para simulación Monte Carlo de sistemas nanoestructurados. Además, el grupo cuenta con programas elaborados por miembros investigadores, en especial para el estudio de nanopartículas mediante simulaciones Monte Carlo usando el algoritmo de Metrópolis y *Deep Learning*.

Adicionalmente, se realizarán ensayos de síntesis de los materiales tri-haluros propuestos. Para la síntesis de tricloruro de vanadio (VCl_3) y tricloruro de cromo ($CrCl_3$) se proponen dos métodos con alto grado de eficiencia, utilizando reflujo y aplicando irradiación por microondas. Las rutas detalladas se enfocan en métodos químicos, incluyendo los reactivos necesarios, las condiciones de reacción y los rendimientos esperados.

Para la síntesis de VCl_3 , se proponen dos métodos principales. El primero utiliza N_2H_5Cl en tetraclorometano, donde se disuelve N_2H_5Cl en tetraclorometano y se calienta bajo atmósfera de nitrógeno en reflujo durante 10-15 horas [14]. Posteriormente, se añade CS_2 y se continúa el calentamiento. El producto se precipita y se lava con $CHCl_3$ y éter, para finalmente secar el precipitado bajo vacío. Este método, con reflujo bajo atmósfera de N_2 y etapas de temperatura ambiente, ofrece un rendimiento aproximado del 90%. El segundo método emplea HI en n-heptano, donde VCl_4 en solución de heptano se trata con HI seco y se agita a temperatura ambiente durante 15 horas. Luego, se filtra y lava con heptano, seguido de calentamiento a $50^\circ C$ a 0.05 mmHg durante 4 horas, logrando un rendimiento del 97%.

Para la síntesis de $CrCl_3$, se sugieren dos métodos eficaces. El primero es la reacción de Cr_2O_3 con $SOCl_2$ a temperaturas superiores a $400^\circ C$, utilizando una atmósfera inerte y control de temperatura, alcanzando un rendimiento superior al 99% [15]. El segundo método implica el uso de disulfur dicloruro y cloro en ausencia de solvente, donde una mezcla de gases S_2Cl_2 y Cl_2 se pasa sobre Cr_2O_3 a baja temperatura, con un rendimiento también superior al 99%.

La aplicación de irradiación por microondas en reflujo para estas síntesis ofrece ventajas adicionales. Este proceso implica el uso de un horno de microondas para la carbohidrohalogenación en presencia de grafito y HCl gaseoso, alcanzando temperaturas de 1000 a $1400^\circ C$. Esta técnica combinada tiene un rendimiento del 99% para la síntesis de VCl_3 y $CrCl_3$, mejorando la eficiencia y reduciendo el tiempo de reacción. La Figura 5 muestra el sistema empleado para la síntesis.

Ejemplo de la ruta sintética para VCl_3 mediante reflujo y microondas:

- Reactivos: N_2H_5Cl , tetraclorometano, CS_2 , $CHCl_3$, éter.
- Proceso: Disolver N_2H_5Cl en tetraclorometano en un reactor de reflujo, calentar bajo atmósfera de nitrógeno durante 10-15 horas, añadir CS_2 y continuar el calentamiento, precipitar el producto y lavar con $CHCl_3$ y éter, secar el precipitado bajo vacío. Posteriormente, aplicar irradiación por microondas para mejorar la eficiencia.

Ejemplo de la ruta sintética para $CrCl_3$ mediante reflujo y microondas:

- Reactivos: Cr_2O_3 , $SOCl_2$.
- Proceso: Colocar Cr_2O_3 en un reactor de vidrio, añadir $SOCl_2$ y calentar a temperatura superior a $400^\circ C$, mantener la temperatura hasta completar la reacción, enfriar el reactor y recolectar el producto. Aplicar irradiación por microondas para optimizar el proceso.

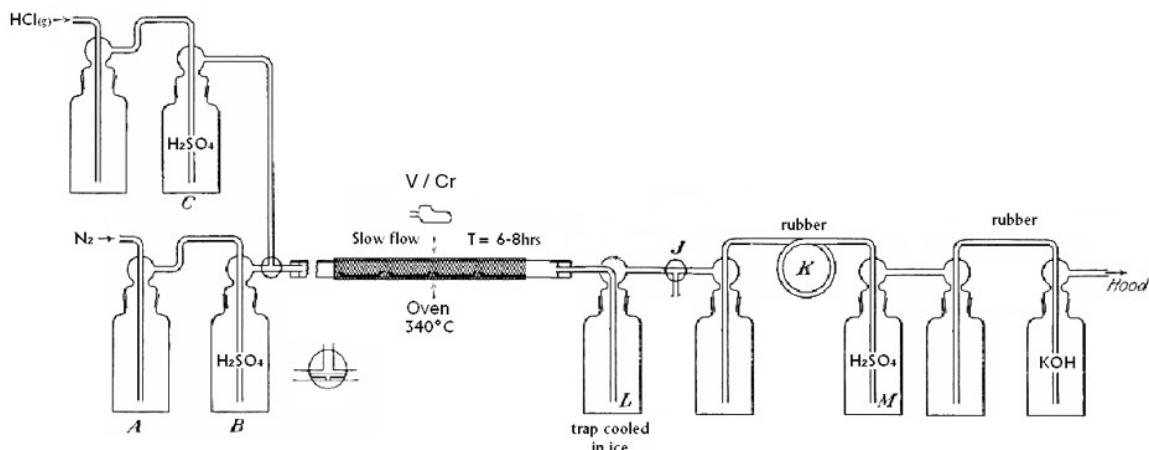


Figura 5. Sistema empleado para la síntesis de VCl₃, CrCl₃.

Referencias

- [1] Paolo Giannozzi *et al*, 2009, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials *J. Phys.: Condens. Matter* 21 395502. doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [2] José M Soler *et al* 2002, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation *J. Phys.: Condens. Matter* 14 2745. doi: 10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [3] He, Q., et al 2019, Density Functional Theory for Battery Materials. *Energy Environ. Mater.*, 2: 264-279. doi: 10.1002/eem2.12056.
- [4] S. A. Tolba, et al 2018, The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications, in *Density Functional Calculations - Recent Progresses of Theory and Application*. InTech, doi: 10.5772/intechopen.72020.
- [5] Adrian I. Ciucivara 2007, Density functional studies of magnetic semiconductors and multiferroics, *PhD thesis*, Available: <https://www.researchgate.net/publication/37256837>
- [6] S. Do Yi, *et al* 2009, Skyrmions and anomalous Hall effect in a Dzyaloshinskii-Moriya spiral magnet, *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 5, p. 54416, doi: 10.1103/PhysRevB.80.054416
- [7] Xu He,*et al* 2021, TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters, *Computer Physics Communications*, Volume 264, 2021, 107938, ISSN 0010-4655. doi:10.1016/j.cpc.2021.107938.
- [8] H. B. Tran and Y. Matsushita, 2024, Skyrmions in van der Waals centrosymmetric materials with Dzyaloshinskii–Moriya interactions, *Scr Mater*, vol. 239, p. 115799,

doi:10.1016/j.scriptamat.2023.115799.

- [9] R. F. L. Evans, *et al*, 2014, Atomistic spin model simulations of magnetic nanomaterials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 10, p. 103202, doi:10.1088/0953-8984/26/10/103202.
- [10] Criado, J.C., et al. 2022, Simulating anti-skyrmions on a lattice. *Sci Rep* 12, 19179. doi:10.1038/s41598-022-22043-0
- [11] Borisov, Vladislav. 2023, From electronic structure to magnetism and skyrmions (Topical review). arXiv preprint arXiv:2310.08628, 2023.
- [12] I. A. Iakovlev *et al*, 2018, Supervised learning approach for recognizing magnetic skyrmion phases, *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 17, p. 174411, doi:10.1103/PhysRevB.98.174411.
- [13] F. A. Gómez Albarracín and H. D. Rosales, 2022, Machine learning techniques to construct detailed phase diagrams for skyrmion systems, *Phys. Rev. B*, vol. 105, no. 21, p. 214423, [doi:10.1103/PhysRevB.105.214423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.214423).
- [14] Seifert, H. J.; Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie; vol. 317; (1962); p. 123 – 128
- [15] Darzens, G.; Bourion, F.; Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences; vol. 153; (1911); p. 270-272.

Imagen 1. Equipamiento del Laboratorio LMSC

