Acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita Mn_3NiN

Leonardo Flórez Gómez

Trabajo de Grado para optar al título de Físico

Director

Andres Camilo Garcia Castro

Doctorado en Física

Codirector

Wilfredo Ibarra Hernandez

Doctorado en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

Este trabajo de grado está dedicado a mi familia: Hernando, Rud, Sergio y Evelyn. Gracias a su apoyo y cariño incondicional he podido seguir adelante con el objetivo de cumplir todas mis metas.

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mis papás, Hernando y Rud, quienes me han apoyado económica y emocionalmente toda mi vida. Además, me han enseñado los valores necesarios para ser una buena persona. También agradezco a mi hermano Sergio, quien ha sido siempre mi amigo y me ha apoyado en todo lo que he necesitado.

Agradezco a Evelyn Triana, ya que en este camino académico siempre hemos estado los dos juntos dándonos apoyo mutuo para cumplir nuestro objetivo. También le agradezco porque en el plano personal es la mejor compañía que puedo tener en mi vida.

Estoy muy agradecido con el profesor Andrés Garcia porque siempre ha tenido la actitud y paciencia para enseñarme aspectos científicos necesarios para mi crecimiento profesional. Además, me ha enseñado valores y me ha dado consejos que me van a servir para mi vida personal. También quiero agradecerle porque siempre ha apoyado y guiado incondicionalmente a sus estudiantes.

De la misma manera, agradezco a todos los profesores de quienes tuve la oportunidad de ser guiado en mi proceso formativo.

Por último, quiero agradecer al grupo de investigación FICOMACO por permitirme usar sus instalaciones. De la misma manera, agradezco al centro de supercomputación GUANE y al labora-

torio nacional de supercomputo(LNS) por brindarme las herramientas computacionales necesarias para llevar a cabo esta investigación.

Tabla de Contenido

Introducción **18**

1. Objetivos **24**

2. Marco teórico y estado del arte **25**

2.1. Problema de muchos cuerpos 25

2.2. Método computacional en la materia condensada: Teoría del funcional de la densidad (DFT) 27

2.2.1. Conceptos de la teoría del funcional de la densidad 28

2.2.1.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn 28

2.2.1.2. Ecuación de Kohn-Sham 29

2.2.2. Funcionales y energía de intercambio y correlación 32

2.2.2.1. Local-Density Approximation, LDA 32

2.2.2.2. General-Gradient Approximation, GGA 33

2.2.2.3. Sistemas altamente correlacionados, DFT+U 34

2.2.3. Implementación de la teoría del funcional de la densidad 36

2.2.3.1. Expansión en ondas planas y energía de corte 36

2.2.3.2. Puntos *k* en la zona de Brillouin (BZ) 37

2.2.3.3. Pseudopotenciales 38

2.3. Teoría de fonones 40

2.3.1. Aproximación armónica 41

2.3.2. Método de diferencias finitas 46

2.3.3. Curva de dispersión de fonones 49

2.4. Magnetismo frustrado 51

2.4.1. Magnetismo no colineal en antiperovskitas 55

2.5. Acoplamiento espín-fonón: perovskitas y antiperovskitas 57

2.5.1. Acoplamiento espín-fonón en perovskitas 58

2.5.2. Acoplamiento espín-fonón en antiperovskitas 60

3. Detalles computacionales 63

3.1. DFT y fonones, códigos VASP y PHONOPY 64

3.2. Test de convergencia 65

3.2.1. Puntos *k* 67

3.2.2. Energía de corte 70

3.3. Optimizaciones estructurales 72

3.3.1. Esquema para fijar el funcional de intercambio-correlación y el parámetro U 74

3.4. Superceldas y ordenamientos magnéticos para Mn_3NiN 78

3.5. Fonones incluyendo magnetismo no colineal 81

3.5.1. Representación irreducible de los modos de fonón 83

4. Análisis e interpretación de resultados 84

4.1. Estructura magnética y cristalina de la antiperovskita Mn_3NiN 86

4.1.1. Efecto de la correlación sobre la estructura magnética y cristalina de Mn_3NiN 89

4.2. Efecto de la correlación sobre la frecuencia de los fonones 91

4.3. Efectos del cambio de ordenamiento magnético sobre los fonones 99

4.4. Análisis de los modos de fonón en los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin 104

4.4.1. Evolución de los modos de fonon al aumentar la correlación 104

4.4.2. Efecto de la correlación sobre el cambio de la frecuencia $\Delta\omega$ 110

4.5. Efecto del volumen sobre los fonones 114

4.6. Efecto del manganeso sobre el acoplamiento espín-fonón 118

5. Conclusiones **124**

Referencias Bibliográficas **127**

Apéndices **138**

Lista de Tablas

Tabla 1. Valores de energía total y error para cálculos realizados variando el tamaño de la malla de puntos **k**. El error ΔE fue calculado restando un dato de energía total con el dato siguiente a él y multiplicando el resultado por 1000 para usar las unidades de meV. 68

Tabla 2. Valores de energía total y error para cálculos realizados variando la energía de corte en un rango de 400 eV a 1000 eV. 71

Tabla 3. Frecuencias de los fonones en los puntos de alta simetría para diferentes ordenamientos magnéticos usando un valor de U=2 eV. También se presenta el cambio de la frecuencia de los fonones. El cambio de la frecuencia fue calculado como $\Delta\omega=\omega_{FM}-\omega_{\Gamma_{5g}}$. 101

Tabla 4. Comparación del cambio de la frecuencia de los fonones para Mn_3NiN al usar diferentes valores del parámetro U. El cambio de la frecuencia fue calculado como $\Delta\omega=\omega_{FM}-\omega_{\Gamma_{5g}}$. 112

Lista de Figuras

Figura 1. Comparación entre la estructura perovskita, ABX_3 a la izquierda, y la estructura antiperovskita, A_3BX a la derecha. Los átomos que ocupan los sitio A, B y X son diferentes en cada caso. 18

Figura 2. Ejemplo de curva de dispersión de fonones realizada para un material real usando el paquete PHONOPY. Aunque PHONOPY realiza gráficas como la presentada en este ejemplo, también permite extraer los datos para graficar usando otras herramientas. Este ejemplo corresponde al compuesto Mn_3NiN trabajado durante esta investigación. 50

Figura 3. Red cuadrada con ordenamiento antiferromagnético. Se puede observar que en este tipo de redes no se presenta frustración magnética por las características de la geometría del sistema. 52

Figura 4. Celda triangular con interacción tipo antiferromagnética entre vecinos cercanos. El signo de interrogación en el sitio 3 demuestra explícitamente el problema de la frustración geométrica. 53

Figura 5. Red de Kagomé con los momentos orientados en una posible configuración de estado base(Bartlett and Nocera, 2005). 54

Figura 6. Redes de Kagomé que se forman en las caras del octaedro de Mn_3NiN, tomando el corte en el plano (111) para: a)Fase AFM no colineal Γ_{4g} y b)Fase AFM no colineal Γ_{5g}. 56

Figura 7. Diagrama de flujo con los pasos para realizar un cálculo de fonones teniendo en cuenta magnetismo no colineal. El proceso descrito en este diagrama de flujo fue el que se siguió en la investigación. 64

Figura 8. Gráfica de energía total como función de la malla de puntos **k** a la izquierda, y gráfica del error en el valor de la energía total al variar el tamaño de la malla de puntos **k** a la derecha. 69

Figura 9. Gráfica de energía total como función de la energía de corte E_{cut} a la izquierda, y gráfica del error en el valor de la energía total al aumentar la energía de corte a la derecha. 71

Figura 10. a) Gráfica de parámetro de red contra valor del parámetro U para la antiperovskita Mn_3NiN teniendo en cuenta el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{5g}. El cálculo de U = 0 eV para LDA se encontró mediante una interpolación no lineal de los demás datos. Esto debido a que no se pudo determinar su valor a partir de los cálculos de primeros principios realizados. Para más información ver anexo 1.b) Variación del volumen al variar el valor del parámetro U para cada uno de los ordenamientos magnéticos reportados experimentalmente en Mn_3NiN. c)Variación del momento magnético al variar el valor del parámetro U teniendo en cuenta el ordenamiento AFM Γ_{5g}. 76

Figura 11. En la parte izquierda se muestra la celda unitaria de la antiperovskita Mn_3NiN. Al centro se puede apreciar la supercelda $2\times2\times2$ generada en el espacio real para poder estudiar los fonones. Por último a la derecha se puede observar el camino recorrido en la zona de Brillouin. 79

Figura 12. Comparación del ordenamiento magnético Γ_{5g} para: a) Celda unitaria b) Supercelda $2\times2\times2$. 80

Figura 13. Energía total del sistema Mn_3NiN calculada usando DFT+U con U = 2 eV, teniendo en cuenta tres diferentes ordenamientos magnéticos y tomando como valor de referencia la energía en el ordenamiento FM. Adicionalmente, los ordenamientos magnéticos se muestran orientados a lo largo de la dirección (111). 87

Figura 14. Energía total del sistema Mn_3NiN teniendo en cuenta diferentes valores para el parámetro U. Solo se reportan los datos para el ordenamiento FM y el ordenamiento Γ_{4g} debido a que este último presenta la misma energía que el Γ_{5g} en todos los casos. 91

Figura 15. a) Curva de dispersión de fonones para la antiperovskita Mn_3NiN con ordenamiento FM y U=2 eV. b) Comparación entre las curvas de dispersión de fonones para el ordenamiento FM usando diferentes valores de U. Esta comparación permite evidenciar los efectos de la correlación sobre la frecuencia de los fonones cuando el sistema tiene el ordenamiento FM. 93

Figura 16. Curvas de dispersión de fonones para la antiperovskita Mn_3NiN usando U=2 eV, teniendo en cuenta el ordenamiento magnético: a)AFM no colineal Γ_{4g} y b)AFM no colineal Γ_{5g}. Además, se presenta una comparación entre las curvas de dispersión de fonones usando diferentes valores del parámetro U para los ordenamientos magnéticos: a)AFM no colineal Γ_{4g} y b)AFM no colineal Γ_{5g}. 95

Figura 17. En estas gráficas, al lado izquierdo se comparó la frecuencia del modo R_5^- cuando el sistema está en la fase AFM no colineal y cuando está en la fase FM. Es muy importante notar que la frecuencia del modo R_5^- pasa de ser positiva a negativa en el estado base a medida que se aumentaba el parámetro U. Además, esta es la misma situación para el modo M_2^+, como se puede ver al lado derecho. 96

Figura 18. Efectos del cambio del ordenamiento magnético sobre la frecuencia de los fonones para el caso de U=2 eV. 99

Figura 19. Grafica de barras para los modos de fonon en los puntos de alta simetría, realizada con los datos presentados en la tabla 3. 102

Figura 20. a)Desplazamiento de los átomos correspondientes al modo Γ_4^-. b)Desplazamiento de los átomos correspondientes al modo R_5^-. El desplazamiento de los átomos de manganeso es representado con un vector rojo y el desplazamiento de los átomos de nitrógeno es representado por vectores de color azul. 104

Figura 21. Efecto del U sobre la frecuencia de los fonones en los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin para los ordenamientos magnéticos FM y AFM Γ_{5g}. La primera columna corresponde al ordenamiento FM para: a) Punto Γ, c) Punto X, e) Punto M y g)Punto R. La segunda columna corresponde al ordenamiento Γ_{5g} para: b) Punto Γ, d) Punto X. f) Punto M y h)Punto R. 107

Figura 22. Arriba: Estructura cristalina de la antiperovskita Mn_3NiN cuando el fonón con representación irreducible M_2^+ se condensa en la estructura. Abajo: Estructura cristalina de la antiperovskita Mn_3NiN cuando el fonón con representación irreducible R_5^- se condensa en la estructura. En ambos casos, se muestran los desplazamientos de los átomos correspondientes a dichos modos. 109

Figura 23. Efectos del cambio del ordenamiento magnético sobre la frecuencia de los fonones $\Delta\omega$ para el caso de: a) y b) U=0 eV, c) y d) U=4 eV, e) y f) U=6 eV. 111

Figura 24. Comparación de los fonones para el caso del ordenamiento FM. La comparación se realiza entre los fonones obtenidos teniendo en cuenta los efectos del volumen y los fonones obtenidos manteniendo el volumen fijo, para: a)U=4 eV b)U=6 eV. 115

Figura 25. Comparación de los fonones para el caso de los ordenamientos AFM no colineales Γ_{4g} y Γ_{5g}. Teniendo en cuenta: a) y b)U=0 eV, c) y d)U=4 eV, e) y f)U=6 eV 116

Figura 26. Comparación del comportamiento de los modos de interés M_2^+ y R_5^- para el ordenamiento Γ_{5g}. La comparación se realiza entre las frecuencias obtenidas teniendo en cuenta los efectos del volumen y las frecuencias obtenidas manteniendo el volumen fijo. 117

Figura 27. Curva de dispersión de fonones para la antiperovskita Fe_3NiN usando U=2 eV para el ordenamiento magnético:a)FM no colineal b)AFM no colineal Γ_{5g}. 120

Figura 28. Efectos del cambio del volumen sobre la frecuencia de los fonones para el caso del ordenamiento Γ_{5g}. 122

Figura 29. a)Curva de dispersión de fonones para la antiperovskita Mn_3NiN usando U=0[eV] para el ordenamiento magnético FM. b)Comparación de las curvas de dispersión de fonones obtenidos usando diferentes volúmenes de la supercelda para la antiperovskita Mn_3NiN y usando U=0[eV] para calcular las fuerzas desde el puntos de vista interatómico. 140

Lista de Apéndices

pág.

Apéndice A. Influencia del volumen en los cálculos de primeros principios 138

Resumen

Título: Acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita Mn_3NiN *

Autor: Leonardo Flórez Gómez **

Palabras Clave: Antiperovskita, fonón, correlación, ordenamiento magnético & magnetismo frustrado.

Descripción: La familia de antiperovskitas de nitruros base manganeso está compuesta por materiales magnéticos que presentan antiferromagnetismo no colineal en presencia de frustración magnética. Dentro de esta familia se encuentra el compuesto Mn_3NiN el cual fue el objeto de estudio en esta investigación. Diferentes reportes han confirmado la existencia de un fuerte acoplamiento entre la estructura magnética y la estructura cristalina en dicho compuesto. Específicamente, este acoplamiento ha sido confirmado experimentalmente por medio de estudios sobre piezomagnetismo(Boldrin et al., 2018a) y expansión térmica negativa(Wu et al., 2013). Por otra parte, los estudios teóricos enfocados en antiperovskitas siguen siendo muy escasos y debido a esto aún no hay un entendimiento completo del acoplamiento magnetoestructural. Por esta razón, en la presente investigación se estudió teóricamente el acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita Mn_3NiN mediante cálculos de primeros principios basados en DFT. Se calcularon y analizaron las frecuencias de los fonones, los vectores propios y las curvas de dispersión de fonones para cada uno de los ordenamientos magnéticos de Mn_3NiN. En el análisis de resultados se estudió la relación entre el comportamiento de los fonones del material y los ordenamientos magnéticos que este presenta, teniendo en cuenta los efectos de correlación. De manera específica, se estudió el comportamiento de los modos de fonón involucrados en el acoplamiento espín-fonón. Se realizó un estudio de la influencia de los efectos de correlación sobre los fonones y el acoplamiento espín-fonón calculado teóricamente. Por último, se estudiaron los efectos del volumen del sistema sobre la frecuencia de los fonones y se indagó en la importancia del manganeso para el acoplamiento espín-fonón observado en Mn_3NiN.

---

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Andres Camilo Garcia Castro, Doctorado en Física. Codirector: Wilfredo Ibarra Hernandez, Doctorado en Física.

Abstract

Title: SPIN-PHONON COUPLING IN THE ANTIPEROVSKITE Mn_3NiN *

Author: Leonardo Flórez Gómez **

Keywords: Antiperovskite, phonon, correlation, magnetic ordering & frustrated magnetism.

Description: The manganese-based nitrides antiperovskite family is formed by magnetic materials that exhibit non-collinear antiferromagnetism in the presence of magnetic frustration. Within this family, the compound Mn_3NiN was the object of study in this research. Different reports have confirmed the existence of strong coupling between the magnetic and the crystalline structures in this compound. Particularly, this coupling has been confirmed experimentally through piezomagnetism(Boldrin et al., 2018a) and negative thermal expansion(Wu et al., 2013) studies. However, theoretical studies on antiperovskites remain very scarce and therefore, it is still missing a complete understanding of this magnetostructural coupling. Thus, we theoretically studied the spin-phonon coupling in Mn_3NiN through first-principle DFT calculations. We computed and analyzed the phonon frequencies, eigenvectors, and phonon-dispersion curves for each magnetic orderings of Mn_3NiN. In the analysis we studied the relation between the behavior of the phonons and the magnetic orderings of the material, taking into consideration the correlation effects. Concretely, we studied the behavior of the phonon modes involved in the spin-phonon coupling. We developed a study of the influence of the correlation effects on the phonons and the spin-phonon coupling. Also, we studied the effects of volume on the phonon frequencies and we investigated the importance of manganese atoms for the spin-phonon coupling observed in Mn_3NiN.

---

* Bachelor Thesis

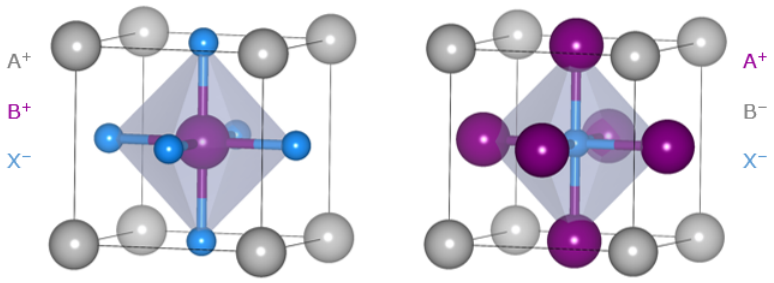
** Faculty of Sciences. School of Physics. Director: Andres Camilo Garcia Castro, Ph.D. in physics. Co-Director: Wilfredo Ibarra Hernandez, Ph.D. in physics.

Introducción

En el campo de la física de la materia condensada existe una familia de estructuras cristalinas llamadas perovskitas (ABX_3). Las perovskitas han acaparado la atención de investigadores en todo el mundo debido a las intrigantes e interesantes propiedades que presentan. Dentro de estas propiedades se encuentra la ferroelectricidad (Röhm et al., 2019), magnetorresistencia colosal (Nagaev, 2001), propiedades fotovoltaicas (Fan et al., 2015), entre otras (Arul and Nithya, 2020). Estas propiedades hacen que las perovskitas sean importantes tanto para la búsqueda de aplicaciones prácticas, como también para el estudio de nuevos fenómenos físicos. Tanta ha sido la atención brindada a las perovskitas que han opacado a otra familia de materiales que está bastante ligada a ellas, conocida como antiperovskitas (A_3BX).

Figura 1

Comparación entre la estructura perovskita, ABX_3 a la izquierda, y la estructura antiperovskita, A_3BX a la derecha. Los átomos que ocupan los sitio A, B y X son diferentes en cada caso.



En la estructura cristalina tipo antiperovskita, los aniones X se encuentran localizados en

el centro del octaedro que forman los cationes *A*, los cuales se encuentran coordinados con los aniones del sitio *B* para formar la estructura cúbica cerrada. Una diferencia importante entre las antiperovskitas y las perovskitas se encuentra precisamente en las características de los átomos que ocupan los sitios en la estructura cristalina, como se observa en la Figura 1. Para las perovskitas en la posición ($\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$,0), que corresponde al octaedro, se ubica un anión. Mientras que en las esquinas(0,0,0) y en el centro del cuerpo ($\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$) del cubo se ubican cationes. Se puede observar en la Figura 1 que para las antiperovskitas los sitios que son ocupados por cationes son aquellos ocupados por aniones en la estructura perovskita, y viceversa. Por esta razón, comúnmente, se dice que la estructura antiperovskita es un tipo de estructura perovskita inversa (Krivovichev, 2008). Este pequeño cambio en la estructura, por más simple que parezca, conlleva a que cambie la física en el sistema y conduce a que las antiperovskitas presenten propiedades físicas, asociadas a su estructura cristalina y electrónica, diferentes. Debido a esto, poco a poco, las antiperovskitas se están convirtiendo en una familia de materiales funcionales en ascenso. Las antiperovskitas se pueden usar en muchas aplicaciones, dentro de las cuales se tiene conductividad superiónica, superconductividad, magnetorresistencia gigante, expansión térmica negativa, luminiscencia y conversión de energía electroquímica (Wang et al., 2019).

El tipo de antiperovskita que se estudia debe ser diferente dependiendo del fenómeno que se quiera abordar en una investigación. Esto se debe al hecho de que dependiendo cuales sean los elementos que ocupen los sitio *A*, *B* y *X* que se muestran en la Figura 1, la antiperovskita presentará propiedades diferentes. En el caso particular de este proyecto, el fenómeno que se estudió se encuentra relacionado con el magnetismo no colineal. Por ende, las antiperovskitas basadas en

manganeso aparecieron como unos materiales ideales para realizar la investigación (Peng et al., 2013). En este tipo de materiales el catión del sitio *A* es Manganeso(Mn), el anión del sitio *B* puede ser ocupado por Galio (Ga), Estaño (Sn), Níquel (Ni), Zinc (Zn), entre otros, y el anión del sitio *X* es ocupado comúnmente por Nitrógeno (N) o Carbono (C). Actualmente, este tipo de antiperovskitas son estudiadas porque se consideran una familia de materiales magnéticos en ascenso. Además, estos materiales están compuestos por elementos baratos y no tóxicos, lo que convierte a estas antiperovskitas en materiales importantes para desarrollar aplicaciones con aspiraciones industriales. Es importante comentar que en estos compuestos el manganeso da lugar a un arreglo triangular de momentos magnéticos que conduce a una frustración geométrica (Mungale and Priolkar, 2019). Esta frustración geométrica es la razón por la cual en las antiperovskitas basadas en manganeso se evidencian ordenamientos magnéticos no colineales. Entre todas las distintas posibilidades de antiperovskitas magnéticas, este proyecto se enfocó en el estudio de la antiperovskita Mn_3NiN, perteneciente a la familia de nitruros base manganeso. Dicha familia de antiperovskitas es importante porque está llena de funcionalidades y de fenómenos interesantes. Tales fenómenos incluyen la magnetostricción (Asano et al., 2008), efectos magnetocalóricos (Zemen et al., 2017), coeficiente de resistividad a temperatura casi cero (Sun et al., 2010), expansión térmica anómala (Song et al., 2011), efectos de magnetovolumen (Takenaka et al., 2014) y el efecto piezomagnético (Lukashev et al., 2008). Adicionalmente, es importante resaltar que se forman redes de Kagomé en estos compuestos debido a la frustración geométrica. La anterior disposición es un factor esencial en los modelos elementales para albergar una conductividad anómala de Hall gigante (Gurung et al., 2019) y efectos topológicos asociados con la curvatura de Berry (Zhou et al., 2020).

Los fenómenos nombrados en esta introducción son originados por el fuerte acoplamiento magnetoestructural que se debe a las interacciones de intercambio geométricamente frustradas. El acoplamiento magnetoestructural está directamente relacionado al fenómeno conocido como acoplamiento espín-fonón. Este acoplamiento es un efecto físico importante en el cual cambios en las constantes de intercambio magnéticas dan como resultado cambios en las constantes de fuerza interatómicas del sistema (Lee and Rabe, 2010b). Por un lado, el cambio del ordenamiento magnético de un sistema está relacionado a un cambio en las constantes de intercambio del sistema. Por otro lado, es importante resaltar que la dispersión de fonones de un sistema depende de las fuerzas entre los átomos. Por ende, el acoplamiento espín-fonón consiste en una estrecha relación entre las interacciones magnéticas y el comportamiento de los fonones de un sistema. Por lo tanto, una consecuencia del acoplamiento espín-fonón consiste en observar un cambio en la frecuencia de los fonones al cambiar el ordenamiento magnético de un material. Debido a esta consecuencia, los sistemas que exhiben este acoplamiento pueden identificarse de manera eficiente mediante cálculos de primeros principios. El acoplamiento espín-fonón ha sido ampliamente estudiado en el campo de la física de materiales debido a su importancia en el estudio de fenómenos fundamentales y en el desarrollo de la tecnología (Fennie and Rabe, 2006). Los científicos se dieron cuenta que el acoplamiento espín-fonón puede explotarse para lograr el diseño de nuevos materiales multiferroicos (Mochizuki et al., 2011). Sin embargo, estas investigaciones del acoplamiento espín-fonón se han limitado en su mayoría a estudiar sistemas que presentan magnetismo colineal. En la revisión bibliográfica se pudo observar que son escasos los artículos que realizan cálculos de dispersión de fonones incluyendo magnetismo no colineal. Por esta razón, los trabajos que involucran la re-

lación entre estructura iónica y magnética en antiperovskitas son en su gran mayoría de carácter experimental.

En la comunidad científica asociada, el compuesto Mn_3NiN ha sido presentado en trabajos experimentales relevantes que han confirmado la existencia de un fuerte acople entre la estructura magnética y la estructura cristalina al estudiar el, ya mencionado, efecto piezomagnético, el efecto de magnetovolumen (Takenaka et al., 2014) y la expansión térmica negativa (Wu et al., 2013). En cuanto a los estudios del piezomagnetismo, Mn_3NiN fue el primer miembro de la familia de antiperovskitas de nitruros base manganeso en el que se reportó este fenómeno experimentalmente. Hoy en día, los materiales que presentan piezomagnetismo son necesarios debido a la necesidad de construir dispositivos magnetoeléctronicos, como por ejemplo memorias RAM no-volátiles, mediante formas de control magnetoeléctrico de la magnetización diferentes a la magnetostricción(Boldrin et al., 2018a). Además, los compuestos piezomagnéticos también son importantes para investigaciones que se han realizado recientemente en torno al desarrollo de la piezoespintrónica en antiferromagnetos no colineales (Qin et al., 2020). A pesar de la importancia de las antiperovskitas basadas en manganeso, hasta la fecha, los estudios teóricos enfocados en esclarecer este acople y fenómeno son casi inexistentes en la literatura. La falta de estudios teóricos en este caso se debe en gran medida a que el cálculo de fonones es una tarea complicada de realizar en sistemas que presentan magnetismo no colineal. Para reducir la brecha entre experimentos y estudios teóricos, en esta tesis se realizaron cálculos de fonones incluyendo magnetismo no colineal, en presencia de frustración magnética, para poder estudiar y entender el acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita de nitruros base manganeso Mn_3NiN. El proyecto se realizó desde un enfo-

que teórico, por tanto, fue de vital importancia el uso de herramientas computacionales tales como VASP (Kresse and Joubert, 1999) y PHONOPY (Togo and Tanaka, 2015). Estos códigos están basados en la teoría del funcional de la densidad y la aproximación armónica respectivamente. Con el uso de estos códigos para cálculos de primeros principios se encontraron la frecuencia de los fonones, vectores propios y curva de dispersión de fonones para el ordenamiento ferromagnético no colineal Γ_{4g} y los ordenamientos antiferromagnéticos no colineales Γ_{4g} y Γ_{5g} de Mn_3NiN. Con los resultados obtenidos, se realizó un análisis de los datos que permitió entender cómo se comportan los modos de fonón involucrados en el acoplamiento espín-fonón en los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin. Además, se estudió la dependencia de los efectos de correlación sobre el acoplamiento espín-fonón calculado teóricamente.

Así entonces, creemos que el estudio teórico sobre el acoplamiento magnetoestructural en antiperovskitas basadas en manganeso es un proyecto pionero en sistemas que presentan magnetismo no colineal. Por esta razón, es un aporte teórico bastante significativo en el campo de las antiperovskitas que se encuentra en crecimiento actualmente. Estudiar el trasfondo físico del acoplamiento magnetoestructural es una forma eficaz de acercarse al desarrollo de aplicaciones que exploten las propiedades de las antiperovskitas mencionadas en esta sección. Por ende, este trabajo representa una base para futuras investigaciones en el desarrollo de aplicaciones que busquen controlar los grados de libertad de la estructura antiperovskita usando magnetismo.

1. Objetivos

Objetivo general

Estudiar teóricamente el acoplamiento espín-fonón, a través de métodos de primeros principios basados en la aproximación armónica y la teoría del funcional de la densidad, para entender la relación entre las propiedades estructurales y magnéticas en la antiperovskita basada en manganeso Mn_3NiN.

Objetivos específicos

Obtener la estructura cristalina optimizada para los ordenamientos magnéticos no colineales Γ_{4g} y Γ_{5g} de la antiperovskita Mn_3NiN.

Realizar el cálculo de fonones para los ordenamientos magnéticos no colineales Γ_{4g} y Γ_{5g}.

Estudiar cómo se comportan los modos de fonón en los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin para cada ordenamiento magnético.

Estudiar el impacto de los efectos de correlación sobre el cálculo de los fonones.

2. Marco teórico y estado del arte

2.1. Problema de muchos cuerpos

En el marco de la mecánica cuántica es conocido que un sistema está completamente definido si se puede determinar la función de onda y la energía al solucionar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \tag{1}$$

El operador hamiltoniano para un sistema compuesto por núcleos y electrones vendrá dado por la siguiente expresión (Kaxiras et al., 2003)

$$\hat{H}(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{R},\mathbf{r}), \tag{2}$$

los términos que componen el hamiltoniano son el operador de energía cinética de los núcleos, el operador de energía cinética de los electrones, el potencial electrostático de repulsión entre los núcleos, el potencial electrostático de repulsión entre los electrones y el potencial electrostático de atracción entre núcleo y electrones respectivamente. Los electrones responden muy rápido al movimiento de los núcleos, es decir, para los electrones los núcleos se mueven muy lento. Por lo tanto, se puede hacer uso de la aproximación de Born-Oppenheimer para despreciar la energía cinética de los núcleos. Con esta aproximación se pueden reducir los términos del hamiltoniano de la ecuación 1. Debido a que ahora se considera que los núcleos están quietos, el término $\hat{V}_{NN}$

se convierte una constante que se conoce como constante de Madelung. Esta constante puede ser calculada por aparte, y al final incluirse en el resultado obtenido para la energía usando el hamiltoniano electrónico que se muestra a continuación

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{R},\mathbf{r}). \tag{3}$$

Además, como los núcleos están quietos el potencial $\hat{V}_{eN}(\mathbf{R},\mathbf{r})$ es independiente de las coordenadas $\mathbf{R}$ y es ahora solo función de las coordenadas de los electrones $\mathbf{r}$. Este potencial se puede considerar como un potencial externo que sienten los electrones debido a los núcleos, ya no será una interacción de cada electrón con cada núcleo. Por tanto el término $\hat{V}_{eN}$ se puede escribir como

$$\hat{V}_{eN} = \hat{V}_{ext} = \sum_i v(\mathbf{r}_i). \tag{4}$$

Teniendo esto en cuenta, el hamiltoniano electrónico de la ecuación 3 se puede escribir de la siguiente manera

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}), \tag{5}$$

entonces para calcular la energía electrónica se debe tener en cuenta

$$E_e = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle = \langle \Psi_e \left| \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \right| \Psi_e \rangle . \tag{6}$$

Solucionar la ecuación anterior en un sólido cristalino es una tarea difícil de realizar debido al gran número de electrones que se tienen en estos sistemas. Por esta razón, fueron desarrollados métodos que permitieran superar este problema de muchos cuerpos y encontrar la solución para la ecuación 6. Entre estos métodos el que es de interés para este trabajo es el método conocido como teoría del funcional de la densidad(DFT).

2.2. Método computacional en la materia condensada: Teoría del funcional de la densidad (DFT)

DFT es una teoría que se convirtió en un método para cálculos de estructura electrónica en física de la materia condensada. Este método ha gozado en el último tiempo de una gran popularidad debido a la eficiencia de los cálculos que se obtienen a partir de él. Esto se debe a que DFT combina de manera perfecta la precisión y el costo computacional. De esta manera, actualmente DFT se ha convertido en una herramienta indispensable en los estudios de materia condensada. Este método también es ampliamente usado en otros campos como la química y ciencia de materiales. Además, DFT es una metodología formal que permite superar el problema de modelar un sistema de muchos cuerpos interactuantes. Esto lo logra al cambiar el enfoque del problema y considerar a la densidad electrónica n(**r**) como la protagonista. El formalismo de la teoría del funcional de la densidad ha demostrado que la energía del estado base y otras propiedades de un sistema de electrones en un campo externo pueden ser determinados a partir del conocimiento de la distribución de la densidad electrónica n(**r**) (Jones, 2015). Por lo tanto, la ventaja que ofrece DFT radica en poder reducir un problema de $3^{\mathbf{n}}$ dimensiones a un problema de 3 dimensiones, ya que n(**r**) solo depende de **r**. Esta ventaja se ve reflejada en una disminución del costo computacional

al usar paquetes de códigos que se basan en DFT para desarrollar cálculos de primeros principios. Esta disminución del costo computacional de ninguna manera se asocia a una falta de precisión en los resultados obtenidos.

2.2.1.Conceptos de la teoría del funcional de la densidad

El fundamento del formalismo de la teoría del funcional de la densidad se encuentra en el artículo escrito por Hohenberg y Kohn en 1964 (Hohenberg and Kohn, 1964). Posteriormente, el trabajo de Kohn y Sham (Kohn and Sham, 1965) logró cerrar un asunto que había quedado abierto en el planteamiento de Hohenberg y Kohn, como se verá a continuación.

2.2.1.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn. En su artículo de 1964, Hohenberg y Khon proveen dos teoremas matemáticos fundamentales que son la base de la teoría del funcional de la densidad. Ellos demostraron estos teoremas en su artículo y hoy en día se conocen como teoremas de Hohenberg y Khon (Hohenberg and Kohn, 1964).

- Teorema 1: El estado fundamental completo de un sistema de muchas partículas descrito por la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica.

- Teorema 2: La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional general es la densidad electrónica correcta correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.

Estos teoremas establecen que existe una relación uno a uno entre la energía del estado fundamental y la densidad electrónica determinado por un potencial externo único. El primer teorema lo que está afirmando es que la energía del estado base E puede ser expresada como E(n(**r**)). El

segundo teorema afirma que, si el funcional es conocido, se puede realizar una minimización de la energía para encontrar la densidad electrónica correspondiente. Considerando estos teoremas y para un potencial externo dado v(r), se puede definir la energía como funcional de la densidad de la siguiente manera (Hohenberg and Kohn, 1964)

$$\mathrm{E}[\mathrm{n}(\mathbf{r})] = \mathrm{F}[\mathrm{n}(\mathbf{r})] + \int \mathrm{v}(\mathbf{r})\mathrm{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \tag{7}$$

siendo F[n(**r**)] un funcional universal de la densidad electrónica independiente del potencial externo y que reagrupa los términos de energía cinética y energía potencial entre electrones. Si bien la propuesta de Hohenberg y Khon entregaba una forma diferente de abordar el problema de muchos cuerpos, aún seguía existiendo la dificultad para resolver el problema puesto que se debía determinar la forma del funcional F[n(**r**)]. En su trabajo Hohenberg y Kohn no muestran como hallar F[n(**r**)], este inconveniente fue solucionado por Kohn y Sham.

2.2.1.2. Ecuación de Kohn-Sham. Kohn y Sham proponen reemplazar el problema de muchos electrones por un problema equivalente de partícula solitaria. Para ello definieron el funcional F[n(**r**)] de la siguiente manera (Kohn and Sham, 1965)

$$\mathrm{F}[\mathrm{n}(\mathbf{r})] = \mathrm{T_s}[\mathrm{n}(\mathbf{r})] + \mathrm{V_H}[\mathrm{n}(\mathbf{r})] + \mathrm{E_{xc}}[\mathrm{n}(\mathbf{r})], \tag{8}$$

T_s es la energía cinética de un sistema con densidad electrónica n(**r**) en el cual se está despreciando la interacción entre electrones. V_H es conocido como el potencial de Hartree y E_{xc} define la energía de intercambio y correlación que ha sido despreciada en los otros dos términos al haber considerado

nula la interacción entre electrones. Todos los términos en la ecuación anterior se pueden evaluar exactamente excepto la energía de intercambio y correlación. Teniendo en cuenta las ecuaciones 1, 7 y 8 la ecuación de Schrödinger se puede escribir de la forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \int \frac{\mathrm{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\mathrm{d}\mathbf{r}' + v_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})\right]|\psi_\mathrm{i}\rangle = \varepsilon_\mathrm{i}\,|\psi_\mathrm{i}\rangle\,. \tag{9}$$

La ecuación de Schrödinger para un sistema con la misma densidad electrónica n($\mathbf{r}$) pero sin considerar interacciones entre electrones y bajo la acción de un potencial externo V($\mathbf{r}$) se puede escribir de la siguiente manera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \mathrm{V}(\mathbf{r})\right]|\psi_\mathrm{i}\rangle = \varepsilon_\mathrm{i}\,|\psi_\mathrm{i}\rangle\,. \tag{10}$$

Comparando las ecuaciones 9 y 10 se puede observar que el problema matemático es idéntico si se considera

$$\mathrm{V}(\mathbf{r}) = \int \frac{\mathrm{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\mathrm{d}\mathbf{r}' + v_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}). \tag{11}$$

La ecuación de Kohn-Sham es la ecuación 10 considerando V($\mathbf{r}$) como definido en la ecuación 11. De esta manera, se puede ver que la ecuación de Kohn-Sham es una ecuación de Schrödinger para un solo electrón no interactuante. Las funciones de onda que solucionan esta ecuación se conocen como orbitales de Kohn-Sham y basados en ellos la densidad electrónica

puede ser calculada como

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \tag{12}$$

Es evidente que solucionar la ecuación de Kohn-Sham es más fácil que solucionar la ecuación 6. Pese a esta ventaja, el formalismo del funcional de la densidad presenta como dificultad más relevante el determinar la energía de intercambio y correlación. Además, cabe resaltar que no es provechoso solucionar la ecuación de Kohn-Sham de forma analítica para un sistema con muchos electrones. Por esta razón, la ecuación de Kohn-Sham se soluciona mediante métodos computacionales. Sin embargo, es posible que surja la pregunta de cómo realizar este proceso. Al analizar cuidadosamente las ecuaciones se puede observar que para solucionar la ecuación de Kohn-Sham es necesario definir el potencial de Hartree, y para definir este potencial es necesario conocer la densidad electrónica. Pero para conocer la densidad electrónica se necesitan las funciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$, y para conocer estas funciones es necesario solucionar la ecuación de Kohn-Sham. Es evidente que nos encontramos ante un ciclo que parece no tener solución. Sin embargo, el siguiente algoritmo muestra la solución iterativa de este inconveniente (Sholl and Steckel, 2011).

- Defina una densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ de prueba.
- Solucione las ecuaciones de Kohn-Sham usando la densidad electrónica de prueba con el fin de encontrar las funciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$.
- Calcule la densidad electrónica n_{KS} definida por los orbitales de Kohn-Sham obtenidos en el paso anterior.

- Compare la densidad electrónica n_{KS} calculada en el paso anterior con la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ de prueba usada para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham. Si las dos densidades son iguales, entonces esta es la densidad electrónica del estado base y se puede usar para calcular la energía total. Si las dos densidades son diferentes, entonces la densidad electrónica de prueba debe ser remplazada por n_{KS}. Una vez hecho esto, el proceso inicia nuevamente en el paso 2.

2.2.2.Funcionales y energía de intercambio y correlación

Debido a que la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ no puede ser calculada explícitamente, es necesario calcularla por medio de aproximaciones. Para eso se usan funcionales de intercambio y correlación, los cuales tratan de describir $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ en función de la densidad electrónica de alguna manera. En esta sección se hablará de los tipos de funcionales usados en esta investigación.

2.2.2.1. Local-Density Approximation, LDA. En la aproximación LDA, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ depende de la densidad $n(\mathbf{r})$. Además, en esta aproximación la energía de intercambio y correlación depende también de ε_{xc}^{hom}. En donde ε_{xc}^{hom} es la energía de intercambio y correlación por partícula en un gas de electrón homogéneo(Jones, 2015). Por lo tanto, dentro de esta aproximación la energía de intercambio y correlación se define como

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \tag{13}$$

Aunque pueda parecer una aproximación sencilla, LDA es una de las aproximaciones más

usada para el estudio de sistemas en física de la materia condensada. Sin embargo, existen algunas propiedades que LDA no puede describir de forma precisa. Como afirman Tran et al. (2016), las constantes de red obtenidas con LDA suelen ser un 5 % más pequeñas que las experimentales y las energías cohesivas son muy inexactas con una diferencia del 20 %-30 % en comparación con las experimentales.

2.2.2.2. General-Gradient Approximation, GGA. Debido a las imprecisiones obtenidas con LDA, actualmente también es ampliamente usada la aproximación GGA. En la aproximación de GGA la energía de intercambio y correlación depende de la densidad y del gradiente de la densidad de la siguiente manera

$$\mathrm{E}_{xc}^{GGA}[\mathrm{n}(\mathbf{r})] = \int \mathrm{n}(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\mathrm{n}(\mathbf{r}), \nabla \mathrm{n}(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \tag{14}$$

GGA es la aproximación más conocida después de la LDA. Actualmente se cuenta con un gran número de funcionales tipo GGA. Los funcionales que más se usan en cálculos que envuelven solidos son el PBE(Perdew et al., 1996), PBEsol(Perdew et al., 2008) y el PW91(Perdew and Wang, 1992). Los resultados que se obtienen a partir de estas aproximaciones a la energía de intercambio y correlación concuerdan bastante bien en la mayoría de los casos con los datos experimentales. A pesar de esto, en algunos sistemas estas aproximaciones no permiten hacer descripciones correctas de los fenómenos. Estos fenómenos están relacionados con electrones fuertemente correlacionados. Para superar este problema se han desarrollado métodos que permiten incluir términos de corrección a las comentadas aproximaciones de la energía de intercambio y correlación. La co-

rrección al método DFT para sistemas altamente correlacionados se conoce como DFT+U. Las antiperovskitas magnéticas son un ejemplo de sistemas en los cuales es necesario usar la aproximación de DFT+U como se demostrará en esta investigación.

2.2.2.3. Sistemas altamente correlacionados, DFT+U. Las antiperovskitas basadas en manganeso son sistemas en los cuales el magnetismo se debe en su gran mayoría a los orbitales 3*d* de los átomos de manganeso. Los estados electrónicos 3*d* son estados localizados, es decir son altamente correlacionados. Por ende, la aplicación de métodos de DFT comunes usando LDA o GGA a los sistemas magnéticos introducen una falsa interacción del electrón consigo mismo. Esta interacción causa una desestabilización de los orbitales y una disminución en su energía de unión, lo que lleva a una sobre deslocalización de la densidad de carga(Hong et al., 2012). En estos casos se pierde información sobre el sistema electrónico correlacionado, por ende, la repulsión entre electrones o entre orbitales esta subestimada. Esto conlleva a que en los cálculos computacionales los electrones del sistema estén más separados o juntos de lo que están en el sistema real. Por lo tanto, en los sistemas altamente correlacionados, los electrones interactúan tan fuerte que las aproximaciones a la energía de intercambio y correlación mencionadas en la sección anterior no pueden recuperar toda la información correspondiente a la interacción entre los electrones. Por esta razón, desarrollaron aproximaciones más avanzadas para superar el problema.

Una de esas aproximaciones se conoce como DFT+U, donde el término U es introducido en el funcional de la energía para tener en cuenta las correlaciones parcialmente. El término U se conoce como un término de Hubbard y es una corrección de la interacción de Coulomb en un sitio. Dentro del marco de DFT+U la energía total de un sistema puede ser escrita como(Himmetoglu

et al., 2014)

$$\mathrm{E_{DFT+U}[n(\mathbf{r})] = E_{DFT}[n(\mathbf{r})] + E_{Hub}[\rho^{l\sigma}_{mm'}] - E_{dc}[\rho^{l\sigma}]}. \tag{15}$$

En la expresión anterior E_{DFT} es el funcional de la energía en la aproximación de DFT y E_{Hub} es el hamiltoniano de Hubbard usado para modelar estados correlacionados. Cabe aclarar que una parte del término E_{DFT} incluye la interacción de intercambio y correlación. Por tanto, debido al carácter aditivo que tiene la corrección mostrada en la ecuación 15 al sumar el termino E_{Hub} se estarían contando dos veces algunas interacciones. Por esta razón, es que se debe incluir el termino E_{dc} que se conoce como término de doble conteo, el cual tiene como propósito eliminar dichas interacciones que se están repitiendo. Además, el termino $\rho^{l\sigma}_{mm'}$ son los números de ocupación de los orbitales localizados identificados por el índice de sitio atómico *l*, el índice de estado *m* y el índice de espín σ. Además, E_{Hub} se expresa como (Himmetoglu et al., 2014)

$$\mathrm{E_{Hub}\left[\rho^{l\sigma}_{mm'}\right] - E_{dc}\left[\rho^{l\sigma}\right] = \sum_{l}\left[\frac{U^{l}}{2}\sum_{j}\left(\rho^{l\sigma}_{m}\rho^{l\sigma'}_{m'}\right) - \frac{U^{l}}{2}\rho^{l}\left(\rho^{l}-1\right)\right]}. \tag{16}$$

Por lo tanto, se puede observar que el término U es un parámetro muy importante al tener en cuenta los efectos de correlación ya que determina si la interacción entre electrones es fuerte o débil. Una dificultad del método de DFT+U es precisamente determinar el valor de U que reproduce la física de un sistema. Usualmente no hay una metodología exacta para determinar el valor de U, por lo cual las elecciones comunes se basan en ajustes de datos experimentales. Cuando se trata de cálculos de fonones, la dependencia de U se vuelve aún más crítica. Como explican Hong

et al. (2012), las frecuencias de fonones dependen en gran medida del volumen de la celda unitaria utilizado para su evaluación y el volumen teórico, a su vez, depende de U.

2.2.3.Implementación de la teoría del funcional de la densidad

En esta sección se describirá todo lo concerniente a las aproximaciones realizadas para lograr reducir el esfuerzo computacional al intentar solucionar la ecuación de Kohn-Sham(ecu.10) de forma numérica.

2.2.3.1. Expansión en ondas planas y energía de corte. Los sólidos cristalinos tienen condiciones de frontera periódicas. Usando esta propiedad de periodicidad, las funciones de onda de los electrones en el cristal pueden ser escritas haciendo uso del teorema de Bloch(Kaxiras et al., 2003) de la siguiente manera

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) e^{i\mathbf{kr}}. \tag{17}$$

En la ecuación anterior **k** es un vector de onda de la red cristalina en el espacio reciproco, V es el volumen de la celda y n es el índice de la banda. La función periódica u_n tiene la misma periodicidad que el cristal. Las características de u_n permiten que esta función sea expandida en un conjunto base de ondas planas de la siguiente manera

$$u_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{Gr}}. \tag{18}$$

En la ecuación anterior, $C_{n,\mathbf{k}}$ son coeficientes de Fourier y **G** es un vector del espacio reciproco. Introduciendo la ecuación 18 en la ecuación 17 las funciones de onda de Bloch se pueden

escribir de la siguiente manera

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}. \tag{19}$$

De la ecuación 19 se puede ver que al evaluar la solución en un punto en el espacio de **k** es necesario tener en cuenta una sumatoria sobre un numero infinito de posibles valores de **G**. Evidentemente, una sumatoria sobre un numero infinito de valores no es algo que se pueda realizar desde el punto de vista computacional. Por esta razón, usualmente se trunca la serie hasta un determinado valor finito. Esto se logra estableciendo una energía de corte E_{cut} que cumpla la siguiente condición

$$\frac{^2}{2m}\mathbf{k} + \mathbf{G}^2 \leq E_{cut} \tag{20}$$

Para realizar cálculos de primeros principios es de vital importancia encontrar la energía de corte correcta para el sistema que se está estudiando. Esto se logra mediante un test de convergencia, el cual se abordará en el capítulo 3.

2.2.3.2. Puntos *k* en la zona de Brillouin (BZ). La importancia de la zona de Brillouin en cálculos de DFT radica en que una gran parte del trabajo se reduce a evaluar integrales que están definidas en el espacio reciproco y que se integran sobre los posibles valores de **k** en la zona de Brillouin. Por esta razón, es importante escoger de manera adecuada la malla de puntos **k** que se utilizará en un cálculo. Por malla se conoce a un numero de A $\times$ A $\times$ A de puntos **k**, donde A indica el número de puntos **k** en cada dirección del espacio. Existen diferentes métodos imple-

mentados en los paquetes basados en DFT para encontrar los puntos **k**. Comúnmente, lo único que es necesario especificar para usar estos métodos computacionalmente es el número de puntos **k** en cada dirección en el espacio reciproco. Entre estos métodos, uno de los más comunes y que se encuentra en muchos paquetes basados en DFT es el método de Monkhorst y Pack desarrollado en 1976(Monkhorst and Pack, 1976). En general, se espera que entre más grande sea la malla usada en un cálculo más precisos sean los resultados obtenidos. Sin embargo, esto a su vez requiere de un mayor costo computacional. Por ende, en la práctica es imposible tomar una malla de puntos **k** de tamaño infinito para obtener resultados precisos. Por lo tanto, para lograr una buena convergencia en los cálculos se debe encontrar un número de puntos **k** que sea suficiente para alcanzar una buena precisión usando el menor costo computacional posible. Para lograr esto, es necesario realizar un test de convergencia para encontrar la malla de puntos **k** que permita conseguir dicho objetivo. Este test de convergencia será tema del capítulo 3.

2.2.3.3. Pseudopotenciales. En los átomos que conforman los sólidos se encuentran electrones de valencia y electrones internos. Los electrones internos están asociados a funciones de onda que oscilan en escalas de corta longitud en el espacio real. Esto representa una dificultad desde el punto de vista de la implementación ya que se debe usar una gran energía de corte para poder incluir ondas planas que tengan este tipo de oscilación(Sholl and Steckel, 2011). Por otra parte, se conoce que desde un punto de vista físico lo electrones internos no juegan un rol central en definir las características físicas de los sistemas cristalinos a diferencia de los electrones de valencia(Kaxiras et al., 2003). Por ende, es posible aproximar las propiedades de los electrones internos de una manera en la cual se pueda reducir el número de ondas planas necesarias en

un cálculo, ya que estos no son tan importantes para definir las propiedades de los sólidos. El enfoque más importante para reducir la carga computacional debida a los electrones internos consiste en usar pseudopotenciales. Conceptualmente, un pseudopotencial reemplaza la densidad de electrones de un conjunto elegido de electrones internos por una densidad suavizada elegida para que coincida con varias propiedades físicas y matemáticas del verdadero núcleo del ion(Sholl and Steckel, 2011).

Los pseudopotenciales son generados considerando átomos aislados de un elemento. Debido a la propiedad de transferibilidad del pseudopotencial es posible usar siempre el pseudopotencial creado para un átomo aislado sin importar el ambiente químico en el que se encuentre. Los paquetes basados en DFT tienen librerías en las cuales se encuentra el pseudopotencial para cada átomo de la tabla periódica. De esta manera, es posible juntar todos los pseudopotenciales de las especies que conforman un sólido con el objetivo de realizar un cálculo de primeros principios. Los pseudopotenciales se dividen en aquellos que necesitan una energía de corte muy alta para los átomos y aquellos pseudopotenciales que requieren de una energía de corte más baja. Es evidente que desde el punto de vista computacional es más provechoso usar estos últimos. Por esta razón, uno de los pseudopotenciales más usados son los pseudopotenciales ultrasuaves(Vanderbilt, 1990). Sin embargo, estos pseudopotenciales tienen la desventaja de que al momento de construirlos es necesario especificar una serie de parámetros empíricos. Para evitar este inconveniente, usualmente se usa el método PAW(Blöchl, 1994) para la construcción de los pseudopotenciales. Un pseudopotencial ultra suave bien construido y uno usando el método PAW dan resultados que son esencialmente idénticos en muchos casos. Sin embargo, en materiales con momentos magnéticos fuertes o con

átomos que tienen grandes diferencias en electronegatividad, el enfoque PAW da resultados más confiables que el enfoque de pseudopotenciales ultrasuaves(Kresse and Joubert, 1999).

2.3. Teoría de fonones

Los fonones son cuasipartículas que solo existen dentro de los sólidos. Para poder entender mejor la relación de la mecánica cuántica con la aparición de los fonones se puede hacer una analogía con los fotones. Para hablar de estos últimos, cabe recordar que el efecto de la mecánica cuántica en la teoría electromagnética fue el de cuantificar el campo electromagnético. De esta manera, los fotones son los cuantos de campo electromagnético y tienen una energía cuantizada igual a ω. En general todas las vibraciones armónicas se pueden cuantificar de la misma manera. Por lo tanto, un fonón es un cuanto discreto de vibración de la red cristalina y, al igual que los fotones, estos cuantos tienen energía ω (Dove, 2003). Como en el caso con el fotón, se puede pensar que el fonón es en realidad una partícula, o se puede pensar que el fonón es una onda cuantizada. Si se piensa en los fonones como partículas, resulta que se puede ubicar un sin fin de fonones en el mismo estado sin ninguna restricción; por ende, el fonón es un bosón. Al igual que los fotones, a temperatura finita se tendrá un número de fonones distinto de cero, los cuales ocupan un modo dado. Esto se describe a partir del factor de ocupación de Bose(Simon, 2013)

$$n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\omega/\mathrm{k_B T}} - 1}, \tag{21}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La energía de la vibración del cristal ahora se obtendrá en unidades de la energía del fonón ω. La energía media de cada modo vibratorio

vendrá dada por

$$E = \frac{1}{2}\omega + \frac{\omega}{e^{\omega/k_B T} - 1}, \tag{22}$$

se nota que el estado fundamental tiene energía diferente de cero. Esta energía se llama energía de punto cero y consiste en que la vibración nunca se detiene, es decir que en T=0[K] existen movimientos que se conocen como movimientos de punto cero. Esta es una de las consecuencias para las vibraciones armónicas que surge puramente de la cuantización.

2.3.1.Aproximación armónica

La naturaleza y física de los fonones son típicamente descritas por medio de la aproximación armónica. En el caso más general, se puede considerar un numero k de átomos con posiciones determinadas por los siguientes vectores a temperatura cero

$$\mathbf{R}_{nk} = \mathbf{R}_n + \mathbf{t}_k, \tag{23}$$

donde $\mathbf{R}_n$ define la posición de la celda unitaria n y $\mathbf{t}_k$ define la posición de un átomo k dentro de dicha celda. Sin embargo, a temperatura finita los átomos empiezan a vibrar alrededor de sus posiciones de equilibrio descrito por la siguiente ecuación

$$\mathbf{S}_{nk} = \delta\mathbf{R}_{nk}, \tag{24}$$

donde $\mathbf{S}_{nk}$ representa la desviación de cada posición iónica a temperatura finita. Dicha desviación

se da respecto a la posición a temperatura cero de la ecuación 23. La energía potencial del sistema puede ser escrita como una expansión en serie de Taylor en potencias de $\mathbf{S}_{\mathrm{nk}}$. En dicha expansión, el término de orden cero es una constante que se fija a cero, el término de primer orden debe ser cero ya que se espera que el sistema este en una configuración de equilibrio en temperatura cero, y los términos de orden superior en la expansión son despreciados. Al final de la expansión solo se tiene en cuenta el término de segundo orden y esto es lo que se conoce como aproximación armónica. En esta aproximación la energía potencial se puede escribir como(Kaxiras et al., 2003)

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathrm{n,k},\alpha;\mathrm{m,k}',\beta} \mathrm{F}_{\mathrm{nk}\alpha,\mathrm{mk}'\beta} \mathrm{S}_{\mathrm{nk}\alpha} \mathrm{S}_{\mathrm{mk}'\beta}, \tag{25}$$

al considerar el espacio tridimensional se introducen los índices α y β que pueden representar cualquiera de las tres coordenadas del espacio tridimensional. En la ecuación anterior $\mathrm{F}_{\mathrm{nk}\alpha,\mathrm{mk}'\beta}$ se conoce como matriz de constantes de fuerza y viene dada por(Kaxiras et al., 2003)

$$\mathrm{F}_{\mathrm{nk}\alpha,\mathrm{mk}'\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mathrm{R}_{\mathrm{nk}\alpha} \partial \mathrm{R}_{\mathrm{mk}'\beta}}, \tag{26}$$

Además, de la ecuación 25 se puede ver que se cumple la siguiente relación

$$\frac{\partial V}{\partial S_{nk\alpha}} = \sum_{m,k',\beta} F_{nk\alpha,mk'\beta} S_{mk'\beta} = \frac{\partial E}{\partial R_{nk\alpha}}. \tag{27}$$

El movimiento de los iones será gobernado por una ecuación de movimiento acorde con la

segunda ley de Newton, que se expresa haciendo uso de la relación anterior

$$\mathrm{M_k}\frac{\mathrm{d}^2\mathrm{S_{nk\alpha}}}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial E}{\partial \mathrm{R_{nk\alpha}}} = -\sum_{\mathrm{m,k'},\beta} \mathrm{F_{nk\alpha,mk'\beta}} S_{\mathrm{mk'\beta}}, \tag{28}$$

donde $\mathrm{M_k}$ es la masa del átomo k. El lado derecho de la ecuación anterior representa la componente α de la fuerza total que actúa sobre el ion k en la celda unitaria etiquetada por $\mathbf{R}_\mathrm{n}$. Debido al teorema de Bloch(Dove, 2003), se puede asumir que la ecuación general para el desplazamiento de un átomo, es decir la solución de la ecuación 28, tiene la siguiente forma

$$\mathrm{S_{nk\alpha}}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\mathrm{k}}}\mathrm{u_{k\alpha}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_\mathrm{n}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}. \tag{29}$$

Sustituyendo la ecuación 29 en la 28 se obtiene

$$\omega^2 \mathrm{u_{k\alpha}} = \sum_{\mathrm{m,k'},\beta} \mathrm{F_{nk\alpha,mk'\beta}} \frac{1}{\sqrt{\mathrm{M_k M_{k'}}}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_\mathrm{n}-\mathbf{R}_\mathrm{m})} \mathrm{u_{k'\beta}}. \tag{30}$$

A partir de la ecuación anterior se puede definir una nueva matriz, conocida como matriz dinámica

$$\tilde{\mathrm{D}}_{\mathrm{nk\alpha,mk'\beta}} = \frac{\mathrm{F_{nk\alpha,mk'\beta}}}{\sqrt{\mathrm{M_k M_{k'}}}} = \frac{1}{\sqrt{\mathrm{M_k M_{k'}}}} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathrm{R_{nk\alpha}} \partial \mathrm{R_{mk'\beta}}}, \tag{31}$$

el tamaño de esta matriz es d $\times$ ν $\times$ N, donde d es la dimensionalidad del espacio, ν es el número de iones en la celda unitaria primitiva y N es el número de celdas unitarias primitivas en el cristal. Cabe resaltar que el tamaño de la matriz dinámica es el mismo que el tamaño de la matriz de

constantes de fuerza. El tamaño de la matriz dinámica puede ser reducido si se considera que $\mathbf{R}_{\mathrm{nk}\alpha}$ y $\mathbf{R}_{\mathrm{mk}'\beta}$ son cambiadas por el mismo vector de red $\mathbf{R}'$, ya que el resultado de la diferencia de la energía con las posiciones iónicas debe ser el mismo debido a la invarianza traslacional del hamiltoniano(Kaxiras et al., 2003). Esto lleva a la conclusión de que la matriz dinámica puede solo depender de $\mathbf{R}_{\mathrm{n}}$-$\mathbf{R}_{\mathrm{m}}$ y no de los valores específicos de n y m, lo cual sería

$$\tilde{\mathrm{D}}_{\mathrm{nk}\alpha,\mathrm{mk}'\beta} = \tilde{\mathrm{D}}_{\mathrm{k}\alpha,\mathrm{k}'\beta}(\mathbf{R}_{\mathrm{n}} - \mathbf{R}_{\mathrm{m}}). \tag{32}$$

Reemplazando la ecuación 32 en la ecuación 30 se obtiene

$$\sum_{\mathrm{k}',\beta}\sum_{\mathrm{m}} \tilde{\mathrm{D}}_{\mathrm{k}\alpha,\mathrm{k}'\beta}\,(\mathbf{R}_{\mathrm{n}} - \mathbf{R}_{\mathrm{m}})\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{\mathrm{n}}-\mathbf{R}_{\mathrm{m}})}\mathrm{u}_{\mathrm{k}'\beta} = \omega^2 \mathrm{u}_{\mathrm{k}\alpha}, \tag{33}$$

de esta manera se puede escribir la matriz dinámica de la siguiente forma

$$\mathrm{D}_{\mathrm{k}\alpha,\mathrm{k}'\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathrm{m}} \tilde{\mathrm{D}}_{\mathrm{k}\alpha,\mathrm{k}'\beta}(\mathbf{R})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \tag{34}$$

Por ende, la ecuación 33 se puede escribir como

$$\sum_{\mathrm{k}',\beta} \mathrm{D}_{\mathrm{k}\alpha,\mathrm{k}'\beta}(\mathbf{q})\mathrm{u}_{\mathrm{k}'\beta} = \omega^2 \mathrm{u}_{\mathrm{k}\alpha}, \tag{35}$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{q}}^{(\mathrm{l})} = (\omega_{\mathbf{q}}^{(\mathrm{l})})^2 \mathbf{u}_{\mathbf{q}}^{(\mathrm{l})}. \tag{36}$$

La anterior es una ecuación de valores propios. La propiedad dinámica de los átomos en la aproximación armónica se obtiene solucionando el problema de valores propios de la matriz dinámica $\mathbf{D}(\mathbf{q})$. La solución de esta ecuación arroja la frecuencia de los fonones, ya que estas son la raíz cuadrada de los valores propios de la matriz dinámica. Además, la solución arroja los vectores propios que están relacionados con los desplazamientos propios de los iones, es decir

$$\mathbf{S}^{(1)}_{nk'}(\mathbf{q},t) = \frac{1}{\sqrt{M_{k'}}}\hat{\mathbf{e}}^{(1)}_{\mathbf{q}k'} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n - \omega^{(1)}_{\mathbf{q}} t)}. \tag{37}$$

En la ecuación anterior $\hat{\mathbf{e}}^{(1)}_{\mathbf{q}k'}$ es el conjunto de d componentes del vector propio que denota el desplazamiento del ion k' en d dimensiones.

Además, la matriz dinámica tiene la propiedad $\mathrm{D}_{\mathrm{k}\alpha,\mathrm{k}'\beta}(\mathbf{q})$=$\mathrm{D}_{\mathrm{k}\alpha,\mathrm{k}'\beta}(\mathbf{q}+\mathbf{G})$, donde $\mathbf{G}$ es un vector de la red recíproca. Por lo tanto, los vectores y valores propios que se obtiene a partir de la matriz dinámica no cambian cuando se desplaza el vector de onda por una cantidad $\mathbf{G}$, es decir obedecen la simetría de periodicidad traslacional. Como se puede observar, el problema de valores propios de la matriz dinámica esta dado en el espacio recíproco. Además, debido a la simetría es suficiente con resolver la ecuación 36 únicamente en la primera zona de Brillouin. Entonces, se debe solucionar el problema de valores propios de la matriz dinámica para valores de $\mathbf{q}$ en la primera zona de Brillouin. Se tendrán N distintos valores de $\mathbf{q}$ en la primera zona de Brillouin, con N el número de celdas unitarias primitivas en el cristal(Kaxiras et al., 2003). Como se puede observar en la ecuación 36, las soluciones para la ecuación de valores propios serán etiquetadas

por dos índices. Dichos índices son **q** para cada valor del vector de onda en la primera zona de Brillouin, y l el cual toma d $\times$ ν valores para cada vector **q**. El índice l es conocido como índice de banda. Al utilizar esos dos índices se tienen en cuenta todos los diferentes iones en la celda unitaria primitiva y la dimensionalidad del espacio en la que ellos se mueven.

2.3.2.Método de diferencias finitas

Debido a la cantidad de electrones que se tiene en un sólido cristalino es imposible encontrar la matriz dinámica **D** de forma analítica. Por esta razón, se usaron herramientas computacionales para lograr este propósito. Existen dos métodos diferentes para calcular fonones computacionalmente, los cuales son el método de respuesta lineal y el método directo. Como explican Schütt et al. (1994), en el primer enfoque la matriz dinámica se expresa en términos de la matriz dieléctrica inversa que describe la respuesta de la densidad de electrones de valencia a una perturbación periódica de la red. Dicho enfoque de respuesta lineal es fácil de usar para metales simples donde la matriz dieléctrica puede aproximarse mediante la función dieléctrica escalar del gas de electrones que interactúa de forma homogénea. Sin embargo, como explican Kresse et al. (1995), para semiconductores y metales de transición el enfoque de respuesta lineal es mucho más difícil ya que la matriz dieléctrica completa debe calcularse en términos de las funciones propias electrónicas y los valores propios del cristal. Por esta razón, se utiliza el método de diferencias finitas el cual es un método directo. Este enfoque se basa en una supercelda con condiciones de contorno periódicas. Es decir, el método de diferencias finitas se basa en superceldas que se repiten periódicamente en el espacio. Cuando un átomo de un cristal se desplaza de su posición de equilibrio en una supercelda induce fuerzas sobre todos los otros átomos del cristal. Las fuerzas son calculadas mediante

el teorema de Hellmann-Feynman(Martin, 2020) en los cálculos autoconsistentes de energía total, para encontrar los elementos de la matriz de constantes de fuerza asumiendo un rango finito de interacción. De esta manera, al tener la matriz de constantes de fuerza es posible determinar la matriz dinámica y las curvas de dispersión de fonones. Por lo tanto, en una supercelda el desplazamiento $\mathbf{S}_{\mathrm{mk}'}$ de un átomo induce fuerzas $\phi_{\mathrm{nk}\alpha}$ sobre los demás átomos, las cuales se pueden escribir de la siguiente manera

$$\phi_{\mathrm{nk}\alpha} = -\sum_{\mathrm{mk}'\beta} \mathbf{F}_{\mathrm{nk}\alpha,\mathrm{mk}'\beta} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{mk}'\beta}. \tag{38}$$

La ecuación anterior relaciona las fuerzas inducidas $\phi_{\mathrm{nk}\alpha}$ con las matrices de constantes de fuerzas y el desplazamiento atómico. Como en la sección anterior, **n** y **m** representan los índices de la celda unitaria primitiva. Mientras que **k** y **k**$'$ son índices de átomos en la celda unitaria primitiva. Debido a las condiciones de contorno periódicas, el desplazamiento $\mathbf{S}_{\mathrm{mk}'}$ provoca los mismos desplazamientos de los átomos equivalentes caracterizados por (m + L, k$'$) en todas las imágenes de la supercelda. Donde, L = (L_a, L_b, L_c) representan los índices de las constantes de red de la supercelda. Por lo tanto, sobre cada átomo de la supercelda actúa una fuerza procedente del átomo desplazado dentro de la supercelda y de los átomos equivalentes desplazados en todas las imágenes de la supercelda por simetría. Por ende, un desplazamiento de un solo átomo (m, k$'$) en la supercelda original genera una fuerza neta

$$\phi_{\mathrm{nk}\alpha} = -\sum_{\mathrm{L}} \mathbf{F}_{\mathrm{nk}\alpha,(\mathrm{m+L})\mathrm{k}'\beta} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{mk}'\beta}. \tag{39}$$

Por otra parte, Kresse et al. (1995) describieron el procedimiento realizado para calcular la matriz de constantes de fuerza dentro del marco del método de diferencias finitas que consta del siguiente algoritmo

1. El átomo k de la celda **n** es desplazado por un vector $\mathbf{S}_{nk}$ y las fuerzas inducidas $\phi_{nk\alpha}$ son calculadas por medio del teorema de Hellman-Feynmann al realizar cálculos autoconsistentes de energía total.

2. Todas las operaciones de simetría del grupo espacial de la supercelda son aplicadas al vector de desplazamiento $\mathbf{S}_{nk}$ y las fuerzas inducidas $\phi_{nk\alpha}$.

3. Si después de aplicar todas las operaciones de simetría se obtiene un conjunto de tres vectores de desplazamiento linealmente independientes y un conjunto de tres vectores de fuerza para cada átomo, se realiza una transformación a un conjunto de vectores de desplazamiento ortogonales orientados a lo largo de los ejes cartesianos. La misma transformación lineal es aplicada a las fuerzas.

4. Si la aplicación de todas las operaciones de simetría no crea un conjunto de tres vectores de desplazamiento linealmente independientes sobre todos los átomos de la base, se crea otro vector de desplazamiento $\mathbf{S'}_{nk}$ (linealmente independiente de $\mathbf{S}_{nk}$) y se realizan nuevamente los tres primeros pasos. Esto se repite hasta que se complete el conjunto de vectores de desplazamiento.

5. Una vez conocidos los desplazamientos y las fuerzas inducidas, la matriz de constantes de

fuerza se encuentra usando la ecuación 38. Además, dicha matriz de constantes de fuerza es simetrizada con respecto a todas las operaciones de simetría de la supercelda.

Por último, la matriz dinámica **D** en este método se define de la siguiente manera(Parlinski et al., 1997)

$$\mathbf{D}_{k,k'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_{\mathbf{m}} \phi_{0k,mk'} e^{[-2\pi i \mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{0k}-\mathbf{R}_{mk'})]}. \quad (40)$$

La sumatoria en **m** corre sobre todos los átomos. Mientras que M_k, $M_{k'}$ son las masas de los átomos. Un análisis de las fuerzas asociadas con un conjunto sistemático de desplazamientos provee una serie de frecuencias de fonones. Para encontrar las frecuencias de los fonones en esta investigación se realizaron cálculos de primeros principios en VASP(Kresse and Joubert, 1999) dentro del marco del método de diferencias finitas.

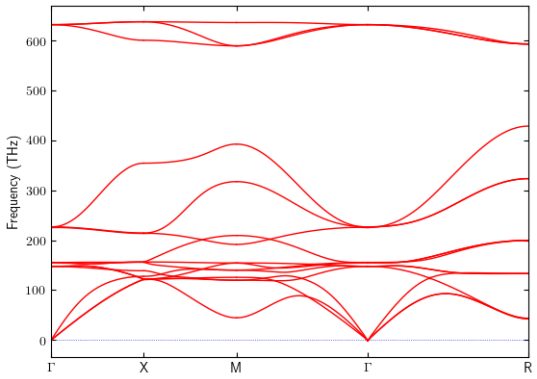
2.3.3.Curva de dispersión de fonones

Una vez solucionada la ecuación 36 se tienen los valores y vectores propios de la matriz dinámica **D**. Una vez se tengan los valores propios $(\omega_{\mathbf{q}}^{(l)})^2$ que corresponden a la frecuencia de un modo en particular, es posible realizar la curva de dispersión de fonones. Dicha curva está compuesta de l ramas de fonones, es decir que habrá l modos de fonón para cada vector de onda **q**. Se pueden tener normalmente dos tipos de ondas, longitudinales y transversales. La onda longitudinal se da cuando el movimiento de los átomos es a lo largo de la dirección paralela al vector de onda. Mientras la onda transversal se da cuando los átomos se mueven en direcciones ortogonales al vector de onda. Por esta razón, se encuentran más ondas transversales que longitudinales en una

curva de dispersión de fonones como la presentada en la Figura 2.

Figura 2

Ejemplo de curva de dispersión de fonones realizada para un material real usando el paquete PHONOPY. *Aunque* PHONOPY *realiza gráficas como la presentada en este ejemplo, también permite extraer los datos para graficar usando otras herramientas. Este ejemplo corresponde al compuesto Mn_3NiN trabajado durante esta investigación.*



Como se puede ver en la Figura 2, la curva de dispersión se construye graficando la frecuencia de los fonones contra los puntos **k** de la primera zona de Brillouin, tales puntos están relacionados con los vectores de onda **q**. En la Figura 2 se identifican dos tipos de ramas con comportamientos diferentes, las cuales son conocidas como modo acústico y modo óptico. En las curvas de dispersión, los modos acústicos se identifican porque presentan una dispersión lineal cuando el vector de onda **q** tiende a cero. Los modos ópticos se identifican porque tienen una frecuencia distinta de cero en **q** igual a cero. Para el caso de un sólido en tres dimensiones, es decir d=3, si se tienen ν iones por celda unitaria entonces habrán 3(ν-1) modos ópticos, y siempre se tendrán 3 modos acústicos(Simon, 2013). Se deben tener 3 modos acústicos porque los átomos

de la celda unitaria pueden moverse en la misma dirección en tres casos diferentes. Tales casos corresponden a los átomos moviéndose en la misma dirección en **x**, **y** o **z**. Los modos ópticos corresponden a movimientos de los átomos de la celda unitaria en direcciones contrarias o en contra fase. Los modos ópticos reciben este nombre porque los fonones ópticos son los que se ven envueltos en la interacción con los fotones cuando el sólido es expuesto a la luz. En tres dimensiones se puede tener modo transversal acústico, longitudinal acústico, longitudinal óptico y transversal óptico. En general, en la curva de dispersión de fonones cada modo de un correspondiente vector de onda **q** tendrá asociado un tipo de desplazamientos de los átomos dentro de la celda unitaria que será único. Adicionalmente cada modo tiene asociada una frecuencia $\omega_{\mathbf{q}}^{(l)}$.

2.4. Magnetismo frustrado

Cuando se habla de magnetismo frustrado se hace referencia a la situación en la que un momento magnético en un sistema dado no puede encontrar una orientación para satisfacer plenamente todas las interacciones con sus vecinos cercanos. Para el desarrollo de este trabajo únicamente es importante el magnetismo frustrado debido a la geometría de la red, lo que se conoce en algunos casos como frustración geométrica. La frustración geométrica ocurre cuando la geometría de la red no permite satisfacer todos los enlaces simultáneamente entre vecinos cercanos. Además, debido a que la frustración conduce a la degeneración, se dice que un sistema esta frustrado si tiene un estado fundamental altamente degenerado(Diep et al., 2013). Para describir la interacción entre

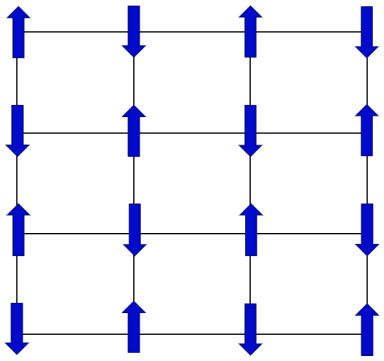
vecinos cercanos se usa el hamiltoniano de Heisenberg

$$\hat{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \tag{41}$$

donde J_{ij} es la constante de intercambio entre dos sitios vecino, $\mathbf{S}_i$ y $\mathbf{S}_j$ son los momentos magnéticos de los átomos en la posición i y en la posición i respectivamente. Del hamiltoniano de Heisenberg se puede ver que dependiendo del valor que tome la constante de intercambio se tendrá una interacción diferente entre vecinos cercanos. Si $J_{ij} > 0$ los momentos magnéticos se alinean de forma paralela, en este caso la interacción entre vecinos cercanos es de tipo ferromagnética. Si $J_{ij} < 0$ los momentos magnéticos se alinean de forma antiparalela, en este caso la interacción es de tipo antiferromagnética. Estos dos tipos de interacciones presentarán características diferentes cuando se tenga en cuenta un conjunto de átomos ubicados en una red, con una cierta geometría dada.

Figura 3

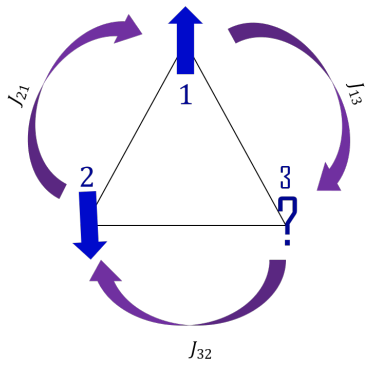
Red cuadrada con ordenamiento antiferromagnético. Se puede observar que en este tipo de redes no se presenta frustración magnética por las características de la geometría del sistema.



En general, cuando se tiene ferromagnetismo siempre es posible satisfacer todas las interacciones entre vecinos cercanos sin importar el tipo de red que se esté considerando. Mientras para los antiferromagnéticos, la configuración del estado base depende de la geometría de la red. En redes cuadradas como la presentada en la Figura 3, si la interacción es solo entre vecinos más cercanos los enlaces antiferromagnéticos de un par de átomos interactuando tienen energías mínimas y el estado óptimo global del sistema se puede lograr minimizando las energías de acoplamiento para cada par. Este tipo de sistemas son en los que se puede determinar bien el estado fundamental. Dicho de otra manera, en redes cuadradas las interacciones antiferromagnéticas entre vecinos más cercanos pueden ser satisfechas para cada par de átomos magnéticos y por ende el sistema no se frustra.

Figura 4

Celda triangular con interacción tipo antiferromagnética entre vecinos cercanos. El signo de interrogación en el sitio 3 demuestra explícitamente el problema de la frustración geométrica.

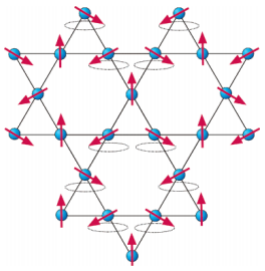


Sin embargo, existen muchas redes que no exhiben este comportamiento. Las interacciones magnéticas entre los átomos se pueden volver más complicadas que en los sistemas basados

en redes cuadradas, el ejemplo más simple son redes basadas en triángulos. En la Figura 4, se puede observar que si el momento magnético en el sitio 3 se acomoda hacia arriba la interacción antiferromagnética entre el átomo 2 y el átomo 3 no estaría satisfecha. Por el contrario, si el momento magnético en el sitio 3 se acomoda hacia abajo, la interacción entre el átomo 2 y 3 estaría satisfecha, pero la interacción entre el átomo 1 y 3 no estaría satisfecha. En este caso no se puede construir un estado base donde todos los enlaces estén completamente satisfechos. Por ende, los compuestos con mayor probabilidad de exhibir frustración geométrica poseerán redes basadas en triángulos e interacciones antiferromagnéticas. Existen ejemplos de redes realizables que se basan en el triángulo. En tres dimensiones un análogo de la red triangular simple es la red cúbica centrada en la cara(FCC), la cual se puede considerar como un conjunto de tetraedros que comparten bordes. En dos dimensiones se tiene la red de Kagomé que se forma a partir de triángulos que comparten esquinas y se muestra en la Figura 5. Su análogo tridimensional es la red de pirocloro la cual se construye a partir de tetraedros que comparten esquinas(Ramirez, 1994).

Figura 5

Red de Kagomé con los momentos orientados en una posible configuración de estado base(Bartlett and Nocera, 2005).



De las redes mencionadas anteriormente una de las más interesantes y que más se estudia

actualmente es la red de Kagome. La red de Kagomé de la Figura 5 es una red hexagonal compuesta por triángulos que comparten esquinas donde cada celda unitaria tiene tres átomos. La estructura de Kagomé consta de tres subredes como se puede observar en la Figura 5. Además, los enlaces que conectan sitios vecinos forman dos tipos de triángulos, el triángulo hacia arriba y el triángulo hacia abajo. La importancia de las redes de Kagomé es que permiten estudiar la física de las frustraciones geométricas.

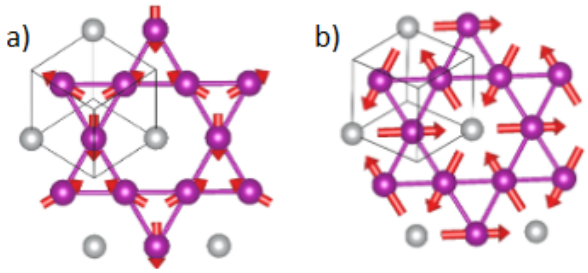
2.4.1.Magnetismo no colineal en antiperovskitas

En las antiperovskitas basadas en manganeso la red tridimensional construida por los octaedros Mn_6N que comparten esquinas contiene frustración geométrica tridimensional en términos de interacciones magnéticas(Tahara et al., 2007). Estos sistemas resuelven su frustración por medio de un ordenamiento antimagnético(AFM) no colineal que permita satisfacer todas las interacciones entre vecinos cercanos. Por ende, los ordenamientos AFM no colineales en este tipo de antiperovskitas aparecen a partir de las interacciones magnéticas frustradas entre los átomos de manganeso. El magnetismo frustrado conduce a estructuras AFM no colineales en varios miembros de la familia de antiperovskitas de nitruros base manganeso. En particular, conduce a dos estructuras totalmente compensadas que se conocen como Γ_{4g} y Γ_{5g}.

En la figura 6 se pueden observar las redes de Kagomé teniendo en cuenta los ordenamientos Γ_{4g} y Γ_{5g} en el compuesto Mn_3NiN al tomar el corte en el plano (111). La fase Γ_{5g} representa la fase AFM no colineal más común en los compuestos que conforman la familia de antiperovskitas de nitruros base manganeso. En esta fase, para evitar la frustración que proviene de la geometría triangular de la red tipo Kagomé en el plano (111), los momentos magnéticos de los tres átomos

Figura 6

Redes de Kagomé que se forman en las caras del octaedro de Mn_3NiN, tomando el corte en el plano (111) para: a)Fase AFM no colineal Γ_{4g} y b)Fase AFM no colineal Γ_{5g}.



de Mn forman una configuración quiral con un ángulo de 120° entre ellos. La estructura magnética Γ_{4g} es otra fase AFM no colineal común, la cual se puede obtener de la fase Γ_{5g} al girar todos los momentos magnéticos 90°. Se puede corroborar que las fases Γ_{5g} y Γ_{4g} tienen magnetización neta cero(Gurung et al., 2019). Experimentalmente se confirmó que Mn_3NiN tiene una configuración antiferromagnética triangular por medio de estudio de difracción de neutrones(Fruchart and F. Bertaut, 1978). Reportaron que cuando el material permanece con una estructura cúbica, en el grupo espacial de simetría $Pm\bar{3}m$, se pueden dar 3 ordenamientos diferentes. Entre esos ordenamientos se tiene que uno es ferromagnético perteneciente a la representación irreducible Γ_{4g}, y dos son antiferromagnéticos no colineales los cuales son precisamente Γ_{4g} y Γ_{5g}. Posteriormente, Kodama et al. (2010) reportaron que la estructura magnética de Mn_3NiN es una combinación lineal de las estructuras antiferromagnéticas Γ_{4g} y Γ_{5g} entre 10[K] y T_N. Este detalle es muy importante, ya que la combinación lineal ocurre porque los dos ordenamientos magnéticos están muy cerca en energía. Por ende, se dice que dichos ordenamientos pueden coexistir juntos.

2.5. Acoplamiento espín-fonón: perovskitas y antiperovskitas

Esta sección está dedicada a los avances en el estudio del acoplamiento espín-fonón en antiperovskitas. Sin embargo, debido a las pocas investigaciones sobre antiperovskitas fue necesario tener en cuenta los avances en el estudio de las perovskitas. En la familia de perovskitas los estudios teóricos sobre acoplamiento espín-fonón están muy avanzados en comparación con los estudios en antiperovskitas. Si bien en este proyecto no fueron desarrollados cálculos de primeros principios para analizar el acople en perovskitas, si fue necesario considerar algunos trabajos teóricos sobre esta familia como trabajos de referencia. En las perovskitas y antiperovskitas existen algunos fenómenos que han llamado la atención de investigadores en todo el mundo y los cuales fueron mencionados en la introducción. Los fenómenos que presentan estas dos familias son diferentes. Muchos de estos fenómenos, aunque son diferentes, están ligados al acoplamiento espín-fonón. En el caso de las antiperovskitas, los fenómenos han sido estudiados en su gran mayoría desde un enfoque experimental. En el caso de las perovskitas, este acoplamiento se ha investigado para identificar materiales potencialmente útiles para el diseño de compuestos multiferroicos(Mochizuki et al., 2011). Los reportes que fueron de interés para este proyecto son los relacionados con las perovskitas de metales de transición. Estos materiales presentan acoplamiento magnetoeléctrico, siendo esta la principal razón por la que se estudia el acoplamiento espín-fonón en esta familia.

2.5.1.Acoplamiento espín-fonón en perovskitas

Los materiales multiferroicos son aquellos que muestran una coexistencia de dos o más ordenamientos ferroicos en la misma fase. Son compuestos muy estudiados no solo por las aplicaciones para las cuales pueden ser útiles sino también por los fundamentos físicos que se pueden estudiar a partir de ellos(Ramesh and Spaldin, 2010). El interés principal radica en los posibles acoplamientos entre los ordenamientos más que en la coexistencia de estos en el mismo material. Entre los materiales multiferroicos los que más se han robado el protagonismo son los magnetoeléctricos. Los magnetoeléctricos son importantes porque en ellos se evidencia un acoplamiento entre las propiedades magnéticas y eléctricas de un material. Existen algunos multiferrroicos impropios en los cuales el ordenamiento magnético rompe la simetría de inversión produciendo polarización(Sushkov et al., 2007). Sin embargo, la polarización producida es pequeña y la frustración magnética necesaria para producir dicho orden magnético conduce a temperaturas de transición bajas. Estas dificultades se presentan con muchos magnetoeléctricos ya que en general estos materiales son poco comunes y presentan efectos muy pequeños. Debido a esta escasez de materiales magnetoeléctricos, los investigadores se dedicaron a buscar formas alternativas de obtener este efecto. En esa búsqueda, se ha probado que los materiales que presentan acoplamiento espín-fonón pueden tener grandes respuestas a los campos aplicados y la posibilidad de transiciones de fase acopladas. Por ejemplo, fue encontrado que en la perovskita $SrMnO_3$ como resultado del acoplamiento espín-fonón, una fase ferromagnética con una distorsión polar ferroeléctrica compite en energía con la fase paraeléctrica antiferromagnética, lo que lleva a una transición de fase acopla-

da impulsada por tensión epitaxial(Lee and Rabe, 2010a). Por otro lado, también se han utilizado cálculos de primeros principios en el marco de DFT para proponer estrategias de diseño, basada en el acoplamiento espín-fonón y la tensión, para lograr un fuerte acoplamiento entre los ordenamientos magnéticos y ferroeléctricos en materiales que presentan acoplamiento espín-fonón del modo polar(Fennie and Rabe, 2006). Los mecanismos de espín-fonón de este tipo han sido poderosamente explotados para el diseño de nuevos multiferroicos(Wojdeł and Íñiguez, 2010). Por ende, la razón por la cual algunas perovskitas magnéticas son tan atractivas es porque presentan acoplamiento espín-fonón y esto abre la puerta a la posibilidad de obtener acoplamiento magnetoeléctrico. La forma más sencilla de identificar materiales que presenten fuerte acoplamiento espín-fonón es al observar el cambio de la frecuencia de los fonones al cambiar el ordenamiento magnético. Esto es fácil de identificar al realizar estudios teóricos mediante cálculos de primeros principios. En los estudios teóricos, descubrieron que en las perovskitas de metales de transición el modo de fonón tipo Slater presenta el mayor acoplamiento espín-fonón medido por el cambio de la frecuencia de los fonones entre las fases FM y AFM tipo G(Lee and Rabe, 2010b). Por otra parte, Hong et al. (2012) estudiaron el acoplamiento espín-fonón para óxidos de metales de transición dentro del marco de DFT+U. Ellos demostraron que la elección correcta del parámetro U es de vital importancia para obtener resultados apropiados de acoplamiento espín-fonón. Además, tambien encontraron que el cambio de frecuencia disminuye a medida que se aumenta el radio del catión A para los fonones en el punto de alta simetría Γ, mientras que el cambio de frecuencia aumenta para los fonones en el punto de alta simetría R. Es importante resaltar que mediante cálculos de primeros principios se encontró que las perovskitas $AMnO_3$ también son buenas candidatas pa-

ra la multiferroicidad impulsada por el acoplamiento espín-fonón(Bhattacharjee et al., 2009). Esto permitió observar la importancia que tiene el átomo de manganeso en el acoplamiento espín-fonón.

2.5.2.Acoplamiento espín-fonón en antiperovskitas

Como se ha mencionado a lo largo del documento, en el campo de las antiperovskitas no hay estudios teóricos que aborden el acoplamiento espín-fonón. Incluso, encontrar en la literatura un estudio en el cual calculen fonones para este tipo de materiales es poco común. Sin embargo, una serie de trabajos experimentales demostraron la existencia de una relación entre la estructura magnética y la estructura cristalina en estos compuestos. Estos trabajos experimentales permiten suponer que debe existir un fuerte acoplamiento espín-fonón en la familia de antiperovskitas de nitruros base manganeso. Boldrin et al. (2018b) afirman que los efectos piezomagneticos en antiperovskitas puede atribuirse al fuerte acoplamiento magnetoestructural, que se manifiesta también como una expansión térmica negativa gigante(NTE) y como un efecto magnetocalórico y barocalórico.

Los trabajos experimentales que fueron de mayor interés para esta investigación estuvieron relacionados con el compuesto Mn_3NiN. Boldrin et al. (2018a) encontraron que las películas delgadas de Mn_3NiN muestran cambios significativos tanto en la temperatura de Néel como en la magnetización inducida debido al efecto piezomagnético. El piezomagnetismo es un efecto de acoplamiento magnetoestructural lineal mediante el cual se puede producir y manipular una magnetización finita cambiando la tensión de la red biaxial en un campo magnético cero(Boldrin et al., 2019). A partir de este control se induce una rotación de la magnetización en el material piezomagnético, en ausencia de campo magnético aplicado.

Otro estudio experimental importante que fue realizado en torno al acoplamiento entre la estructura y el magnetismo en Mn_3NiN envuelve el efecto de magnetovolumen. Takenaka et al. (2014) encontraron experimentalmente que existen efectos de magnetovolumen en el estado base antiferromagnético cúbico de Mn_3NiN. Encontraron que Mn_3NiN exhibe una gran magnetostricción de volumen espontánea w_s con un valor de 8.18×10^{-3}, siendo uno de los 3 compuestos con valores de magnetostricción más altos entre los 9 que analizaron. La importancia de la magnetostricción de volumen espontánea(w_s) en estos estudios es que representa la contribución magnética a la expansión del volumen, y por tanto permite hacer una evaluación cuantitativa de los efectos de magnetovolumen. Los efectos de magnetovolumen consisten en un cambio en el volumen de un material atribuible a una variación en el ordenamiento magnético. Esta variación debe involucrar un cambio en el tamaño del momento magnético. Ademas, Shi et al. (2018) afirmaron que este efecto de magnetovolumen es responsable de la expansión térmica anómala(ATE) en las antiperovskitas de nitruros base manganeso en relación a su fuerte acoplamiento entre el espín y la red.

Los materiales con ATE son importantes en muchas aplicaciones potenciales de la tecnología moderna. Son usados para desarrollar espejos ópticos de alta precisión, sistemas de fibra óptica, también pueden servir como materiales de embalaje para rejillas de índice de refracción, para el desarrollo de aplicaciones de detección de baja temperatura, entre otras aplicaciones(Evans, 1999). La expansión térmica anómala ocurre en materiales que presentan un coeficiente de expansión térmica(CTE) negativo o cero. Cuando el CTE es negativo, el material se contrae al calentarse

produciéndose un fenómeno conocido como expansión térmica negativa(NTE). Cuando el CTE es cero, el material no cambia su volumen al variar la temperatura produciéndose un fenómeno conocido como expansión térmica cero(ZTE). Estudios experimentales encontraron que existe NTE en Mn_3NiN. Específicamente, Wu et al. (2013) demostraron que coincidente con la transición magnética del estado paramagnético al antiferromagnético, existe una variación anómala del parámetro de red en el rango de temperaturas de 264 a 240 K. El coeficiente lineal de expansión térmica reportado fue de -6.328$\times$ 10^{-5} K^{-1}. Mediante dicho estudio se confirmó que en Mn_3NiN la NTE está estrechamente relacionado con la transición del ordenamiento magnético.

Por otra parte, los estudios teóricos sobre fonones usando cálculos de primeros principios para antiperovskitas con magnetismo no colineal son casi inexistentes en la literatura. Sin embargo, existen algunos artículos teóricos en este tipo de compuestos que estudian el piezomagnetismo. Aunque estos estudios han sido bastante importantes y se considera necesarios mencionarlos en esta sección, hay que aclarar que en ninguno de ellos se realizan cálculos de fonones. El piezomagnetimo ha sido estudiado para tener un conocimiento más profundo que permita la fabricación de heteroestructuras que se asemejen a materiales magnetoeléctricos. Lukashev et al. (2008) realizaron uno de los trabajos teóricos más importantes en el estudio del piezomagnetismo en antiperovskitas basadas en manganeso. En dicho trabajo calcularon la energía total, la variación de los momentos magnéticos por átomo cuando una tensión biaxial es aplicada a la estructura y las densidades de estados como función del volumen para las fase magnética no colineal Γ_{5g} usando el código VASP. Además, aplicaron una tensión biaxial y relajaron la forma de la celda, así como también las posi-

ciones atómicas. Con esto, lograron probar teóricamente que la antiperovskita Mn_3GaN adquiere una magnetización neta bajo tensión biaxial como resultado de la rotación de la dirección de los momentos magnéticos locales y el cambio en su magnitud. Por otra parte, Gomonaj estudió el piezomagnetismo en Mn_3NiN usando la teoría de Landau. Hay que aclarar que en dicho artículo no se realizaron cálculos de primeros principios, todos los resultados fueron obtenidos analíticamente. Usando estas herramientas, Gomonaj (1989) demostró que las deformaciones por cizallamiento dan lugar a un momento piezomagnético de naturaleza de intercambio. Lo más importante de este estudio es que muestra la influencia del subsistema magnético del cristal Mn_3NiN en su subsistema elástico.

3. Detalles computacionales

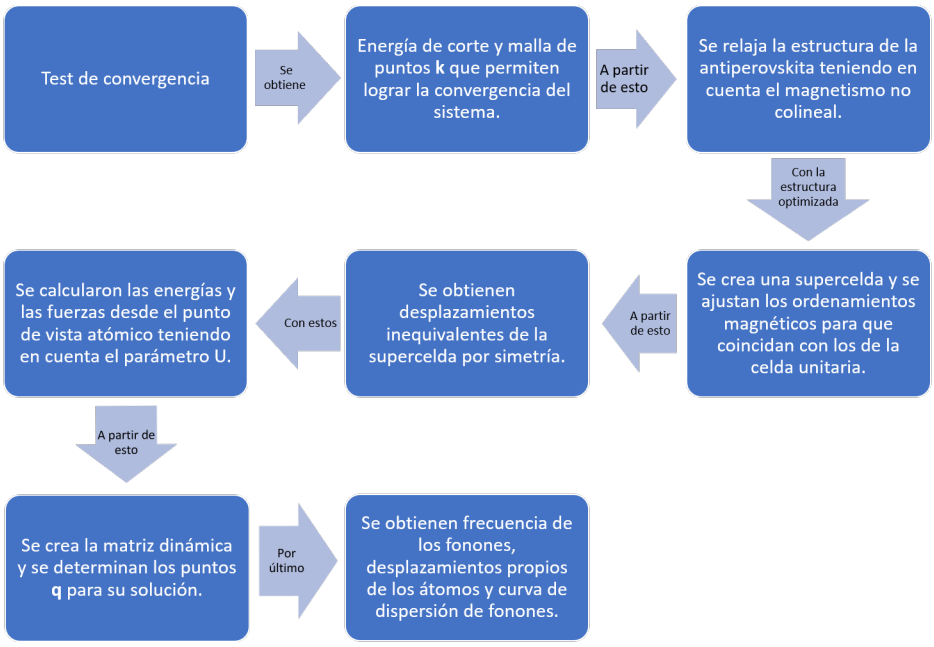
Los datos obtenidos en la investigación fueron encontrados por medio de cálculos de primeros principios en el marco de la teoría funcional de la densidad, DFT, que están ligados a la teoría que fue descrita en el Capítulo 2. Con dichos datos se realizó el análisis que será descrito en el Capítulo 4. Por tanto, el objetivo de este capítulo 3 es explicar la forma como fueron obtenidos los resultados de esta investigación. Se describió como se usaron las herramientas computacionales, y el proceso que se tuvo que seguir para obtener resultados óptimos. Es importante mencionar que la forma como se hicieron los cálculos, desde el punto de vista computacional, siempre va acompañado de una explicación física. El diagrama de flujo de la Figura 7 resume el proceso que se llevó a cabo para obtener los resultados más importantes de esta investigación. Cada uno de los cuadros mostrados en el diagrama de la Figura 7 fue abordado en detalle a lo largo de este capítulo.

3.1. DFT y fonones, códigos VASP y PHONOPY

Los cálculos más importantes de esta investigación consisten en obtener las energías y las fuerzas, desde el punto de vista atómico, para la antiperovskita Mn_3NiN. Estos cálculos fueron desarrollados usando códigos basados en DFT. Entre los distintos códigos que existen, en este trabajo se hizo uso del código Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)(Kresse and Joubert, 1999). Esta elección se debe a que VASP es conocido por funcionar bastante bien en el estudio de sistemas magnéticos no colineales(Hobbs et al., 2000). Además, VASP es uno de los códigos basados en DFT más importantes en la actualidad. Dentro del paquete VASP, fueron usados los

Figura 7

Diagrama de flujo con los pasos para realizar un cálculo de fonones teniendo en cuenta magnetismo no colineal. El proceso descrito en este diagrama de flujo fue el que se siguió en la investigación.



pseudopotenciales PAW para representar los electrones internos y de valencia(Blöchl, 1994). A pesar de la importancia del paquete VASP, para llevar a cabo el cálculo de fonones fue necesario usar otra herramienta computacional para realizar un pre- y post-procesamiento de datos. Por esta razón, se hizo uso del código PHONOPY(Togo and Tanaka, 2015), el cual es un código de fuente abierto para cálculos de fonones basado en la teoría de la aproximación armónica que fue comentada en el Capítulo 2. PHONOPY resuelve el problema de valores propios de la matriz dinámica $\mathbf{D}(\mathbf{q})$, permitiendo encontrar los valores propios y los vectores propios de esta matriz. Tanto las frecuencias de los fonones, los desplazamientos propios de los átomos y la curva de dispersión de fonones se calcularon en esta investigación usando VASP acoplado con PHONOPY.

3.2. Test de convergencia

Como fue mencionado en el capítulo anterior, al trabajar con cálculos de primeros principios es necesario obtener un balance perfecto entre precisión y costo computacional. La precisión, que está ligada a la fiabilidad de los resultados obtenidos, depende de la convergencia. Por lo tanto, en esta investigación fue necesario lograr una buena convergencia de la energía total con respecto al parámetro de energía de corte y malla de puntos **k**. Encontrar los valores de la energía de corte, E_{cut}, y la malla de puntos **k** que permitan conseguir la convergencia usando los menores recursos computacionales posibles se logra mediante los test de convergencia. El proceso de convergencia consiste en encontrar una solución que cada vez sea más cercana a la solución exacta, pero utilizando la menor cantidad de recursos computacionales posibles. Esto debido a que en el marco de DFT se deben solucionar un conjunto de ecuaciones matemáticas mediante una serie de aproximaciones numéricas. Las integrales en el espacio multidimensional deben evaluarse examinando la función

que se integrará en una colección finita de puntos, y las soluciones que formalmente se expresan como sumas infinitas dentro de la teoría deben truncarse a sumas finitas en la práctica(Sholl and Steckel, 2011).

Los cálculos de primeros principios de la teoría del funcional de la densidad realizados en estos test de convergencia se llevaron a cabo haciendo uso del código VASP(Kresse and Joubert, 1999). Un test de convergencia consiste en realizar cálculos autoconsistentes para encontrar la energía total. El cálculo autoconsistente consiste en mantener los átomos de la estructura cristalina fijos y relajar solo la estructura electrónica con el fin de obtener la energía total del sistema. El número mínimo y máximo de pasos electrónicos autoconsistentes que se realizaron para que el sistema convergiera fueron 6 y 100 respectivamente. Debido a que el cálculo se da en un ciclo iterativo se tuvo que definir una condición de rotura del ciclo. La relajación de los grados de libertad electrónicos se detuvo si el cambio de la energía total libre y el cambio de energía de la estructura de la banda (*i.e*. cambio de valores propios) entre dos pasos eran ambos menores que 1×10^{-6} eV. Los pseudopotenciales PAW fueron usados para representar los electrones de valencia e internos. La energía de intercambio y correlación fue representada dentro de la parametrización GGA-PBEsol(Perdew et al., 2008). Debido a la localización de electrones *d* del átomo en el sitio *A* de la estructura antiperovskita, se corrigió la alta correlación mediante el método DFT + U(Himmetoglu et al., 2014), con un valor U que fue acomodado a los datos experimentales para todos los ordenamientos magnéticos. En base al carácter magnético de la antiperovskita Mn_3NiN, fue incluido el espín en el cálculo haciendo uso adecuado de la teoría LSDA + U dentro de la

aproximación de Liechtenstein(Liechtenstein et al., 1995). La solución periódica de estas estructuras cristalinas se representó mediante el uso de estados de Bloch con una malla de puntos **k** tipo Monkhorst-Pack(Monkhorst and Pack, 1976). Como las antiperovskitas tienen una estructura cúbica, la malla de puntos **k** que se utilizó tuvo el mismo número de puntos **k** en todas las direcciones. Es decir, la malla usada fue tipo M $\times$ M $\times$ M. En todos los cálculos se tuvo en cuenta una ocupación parcial tipo gaussiana para cada orbital. El ancho correspondiente a la ocupación fue de 0.02 eV. Los cálculos se realizaron teniendo en cuenta que las estructuras magnéticas de Mn_3NiN son totalmente no colineales. Por esta razón, se proporcionaron los momentos magnéticos iniciales correspondientes a una configuración no colineal. Es decir, se proporcionó un vector de tres componentes para cada ion. Las tres entradas corresponden al momento magnético local inicial para cada ion en las direcciones **x**, **y** y **z** respectivamente. Todos los cálculos de estos test de convergencia incluyen el acoplamiento espín-orbita. De esta forma, la energía depende de la dirección de los momentos magnéticos. Además, fue necesario incluir el acoplamiento espín-orbita para acoplar el espín a la estructura cristalina. Debido a la inclusión del acoplamiento espín-orbita se definió el eje de cuantización del espín paralelo al eje **z**. De esta manera, todos los momentos magnéticos y espinores se obtuvieron con respecto a este eje escogido.

3.2.1.Puntos k

En esta subsección se describe el test de convergencia de energía total(E_{tot}) vs malla de puntos **k** que se realizó para poder encontrar la malla de puntos **k** que permitía obtener cálculos bien convergidos para la antiperovskita Mn_3NiN. Es decir, en esta subsección la malla de puntos **k** fue la variable con la que se buscó converger la energía total del sistema. Además, para esta

subsección se usó una energía de corte de E_{cut} = 500 eV. Esto con el objetivo de no hacer tan pesados los cálculos y reducir el costo computacional.

Tabla 1

Valores de energía total y error para cálculos realizados variando el tamaño de la malla de puntos **k**. *El error ΔE fue calculado restando un dato de energía total con el dato siguiente a él y multiplicando el resultado por 1000 para usar las unidades de meV.*

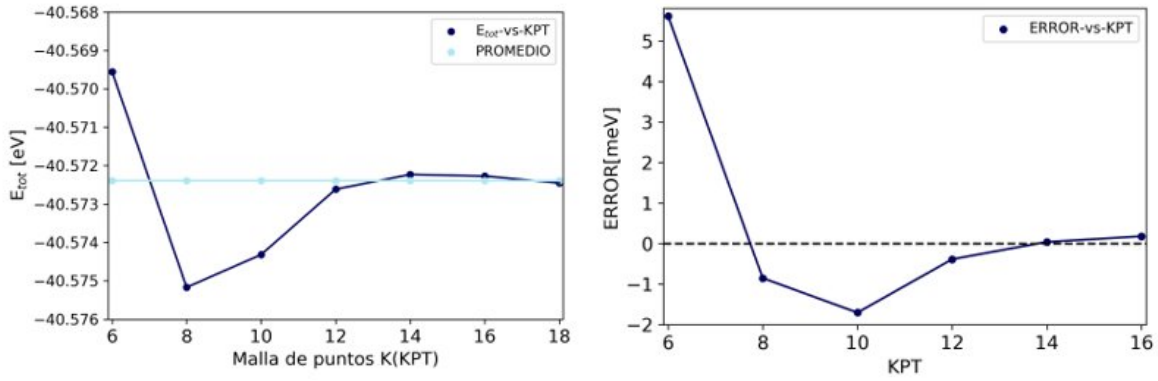
Malla de puntos k	E_{tot}[eV]	$\Delta E[meV]$
$6 \times 6 \times 6$	-40,569555	5.613
$8 \times 8 \times 8$	-40.575168	-0.852
$10 \times 10 \times 10$	-40.574316	-1.702
$12 \times 12 \times 12$	-40.572614	-0.386
$14 \times 14 \times 14$	-40.572228	0.042
$16 \times 16 \times 16$	-40.572270	0.181
$18 \times 18 \times 18$	-40.572451	

Para llevar a cabo el test se realizaron cálculos autoconsistentes de energía total usando mallas de puntos **k** tipo M×M×M de diferentes tamaños. El parámetro importante para extraer en cada uno de estos cálculos fue la energía total del sistema. En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos de energía total para cálculos con diferentes mallas de puntos **k** y se reportó el error calculado entre dos datos consecutivos de energía total. Por otra parte, se realizaron las gráficas de la Figura 8 con los datos de la tabla 1 para poder realizar un análisis más óptimo.

En la gráfica izquierda de la Figura 8, se puede observar que usando mallas de puntos **k** con tamaño inferior a $12 \times 12 \times 12$, la energía total E_{tot} varia considerablemente a medida que se aumenta el tamaño de la malla. Esto indica que este tamaño para la malla de puntos **k** no es

Figura 8

Gráfica de energía total como función de la malla de puntos **k** *a la izquierda, y gráfica del error en el valor de la energía total al variar el tamaño de la malla de puntos* **k** *a la derecha.*



suficiente para obtener un resultado bien convergido. Además, en la gráfica izquierda de la Figura 8 se trazó una linea con el valor promedio de los últimos datos de la tabla 1 para poder apreciar la convergencia en la energía total obtenida al usar una malla de puntos de tamaño **k** $12 \times 12 \times 12$ o mayor.

La gráfica derecha de la Figura 8 se realizó para observar el comportamiento del error a medida que se aumentaba el tamaño de la malla de puntos **k**. De esta gráfica se puede concluir que al usar mallas de puntos k de tamaño $12 \times 12 \times 12$ o mayor, se obtiene un error menor a $\Delta E = 1$ meV. Incluso, se observa una tendencia en la cual el error empieza a converger hacia el cero. Esto es importante de resaltar ya que el error en cálculos de magnetismo debe ser menor a $\Delta E = 1$ meV. Teniendo en cuenta los resultados mostrados en las gráficas de la Figura 8 se afirma que se debe tomar una malla de puntos **k** con un tamaño mayor o igual a $12 \times 12 \times 12$ para realizar optimizaciones estructurales en la antiperovskita Mn_3NiN. Como se mencionó en el

capítulo anterior, entre más grande sea el tamaño de la malla de puntos **k** más precisos serán los resultados obtenidos. Sin embargo, esto también conlleva a que los recursos computacionales que se necesitan sean mayores. Por esta razón, se escogió que el tamaño de la malla de puntos **k** para realizar las optimizaciones estructurales fuera de $12 \times 12 \times 12$.

3.2.2.Energía de corte

En esta subsección se describe el test de convergencia de energía total (E_{tot}) vs energía de corte (E_{cut}) que se realizó para poder encontrar la E_{cut} que permitiera obtener cálculos bien convergidos para la antiperovskita que se estudió. Como en la subsección anterior, para llevar a cabo el test se realizaron cálculos autoconsistentes teniendo en cuenta diferentes valores de la energía de corte E_{cut}. El parámetro importante para extraer en cada uno de estos cálculos fue la energía total. La idea principal es que si las contribuciones de la serie infinita de la ecuación 19 se vuelven cada vez más pequeñas, está claro que en algún momento las contribuciones serán más pequeñas que la precisión numérica. Por lo tanto, esto indica que no es necesario tomar valores más grandes de E_{cut}. La energía total fue el parámetro que permitió observar que tanto estaba contribuyendo la serie infinita al tomar valores más grandes de E_{cut}. Dicho de otra manera, la energía de corte fue la variable con la que se buscó converger la energía total del sistema en esta subsección. La malla de puntos **k** usada para este test fue de $8 \times 8 \times 8$.

En la tabla 2 se muestran los valores obtenidos de energía total para cálculos con diferentes valores del parámetro energía de corte, el cual se fue variando en un rango de 400 eV a 1000 ev. También se reportó el error entre dos datos consecutivos. Adicionalmente, se realizaron las gráficas de la Figura 9 con los datos de la tabla 2 para poder realizar un análisis más óptimo de estos datos.

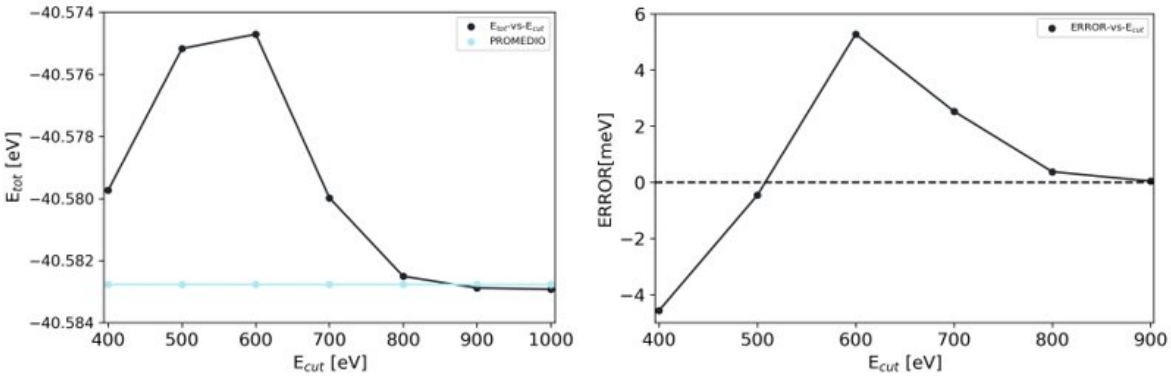
Tabla 2

Valores de energía total y error para cálculos realizados variando la energía de corte en un rango de 400 eV a 1000 eV.

E_{cut}[eV]	E_{tot}[eV]	$\Delta E[meV]$
400	-40,57973109	-4,56731
500	-40,57516378	-0,46177
600	-40,57470201	5,27566
700	-40,57997767	2,52722
800	-40,58250489	0,37494
900	-40,58287983	0,04303
1000	-40,58292286	

Figura 9

Gráfica de energía total como función de la energía de corte E_{cut} a la izquierda, y gráfica del error en el valor de la energía total al aumentar la energía de corte a la derecha.



En la gráfica izquierda de la Figura 9 se obtuvo que el valor de energía total empieza a converger para valores de la energía de corte mayores o iguales a 800 eV. Además, se trazó una línea con el valor promedio de los datos de 800 a 1000 eV de la tabla 2 para poder visualizar mejor la convergencia. A partir de dicha gráfica se puede concluir que para realizar las optimizaciones estructurales se puede utilizar cualquier valor de E_{cut} que sea mayor a 800 eV. Sin embargo, el valor

que se escogió fue 800 eV para obtener la mejor precisión usando el menor costo computacional posible.

Por otra parte, en la gráfica derecha de la Figura 9 se puede apreciar que después de una energía de corte de 800 eV se obtiene un error menor a 1 meV. Por lo tanto, ésta figura es coherente con lo mostrado en la gráfica izquierda de la Figura 9, debido a que después de 800 eV el error empieza a converger hacia el cero. Teniendo en cuenta los resultados de la Figura 9 se verificó que una energía de corte de 800 eV permite realizar optimizaciones estructurales confiables en la antiperovskita estudiada.

3.3. Optimizaciones estructurales

Para realizar cálculos de primeros principios en solidos siempre es necesario encontrar primero la geometría del solido que minimiza la energía total del sistema. Esto se logra computacionalmente al realizar optimizaciones estructurales. El objetivo de esta sección es describir la forma como se realizaron las optimizaciones estructurales en esta investigación. Estas optimizaciones estructurales fueron realizadas usando el código VASP(Kresse and Joubert, 1999). Los pseudopotenciales PAW(Blöchl, 1994) se utilizaron para representar los electrones de valencia e internos. La energía de intercambio y correlación se representó dentro de la parametrización GGA - PBE-sol(Perdew et al., 2008). La justificación del uso de este funcional se muestra en la sección 3.3.1. Debido a la localización de los electrones de los orbitales *d*, se corrigió la alta correlación mediante el método DFT + U(Himmetoglu et al., 2014). En la sección 3.3.1 se realizaron optimizaciones con diferentes valores de U para poder determinar el valor de este parámetro que reproduce los datos experimentales. Debido al carácter magnético de Mn_3NiN, se incluyó el espín en el cálculo

haciendo uso adecuado del intercambio y correlación en el marco de la teoría LSDA + U dentro del formalismo de Liechtenstein(Liechtenstein et al., 1995). En cada cálculo de optimización estructural se permitió que los átomos se movieran hasta encontrar sus posiciones de equilibrio. Para esto, se estableció un número máximo de pasos iónicos igual a 100. En cada uno de estos pasos se tenían a los átomos en una cierta posición y se relajaba la estructura electrónica. Al realizar este cálculo se obtenía un cierto valor de energía total para dicha posición de los átomos. Esto se realizó iterativamente hasta que los átomos convergen a su posición de mínima energía. Para romper la iteración se definió una condición de ruptura de la optimización. Es decir, se definió un criterio de ruptura que permitiera decidir si el proceso iterativo había convergido al mínimo. En el caso de este proyecto, si todas las fuerzas sobre los átomos eran menores que 1×10^{-3} eV/Å la optimización estaba terminada. Además, se usó el algoritmo de gradiente conjugado para determinar cómo se actualizaban y movían los iones en el cálculo. Actualmente este algoritmo posee las rutinas de respaldo más confiables y está destinado a relajarse en un mínimo de energía local. Los ordenamientos magnéticos se definieron en base a la simetría del sistema. Es decir, los cálculos de optimización estructural se realizaron teniendo en cuenta que las estructuras magnéticas de Mn_3NiN son totalmente no colineales. Por esta razón, se proporcionaron los momentos magnéticos iniciales correspondientes a una configuración no colineal. Es decir, se proporcionó un vector de tres componentes para cada ion. Las tres entradas corresponden al momento magnético local inicial para cada ion en las direcciones **x**, **y** y **z** respectivamente. Todos los cálculos de optimización incluyen el acoplamiento espín-orbita. El carácter periódico de la estructura cristalina se representó mediante el uso de estados de Bloch con una malla de puntos **k** $12 \times 12 \times 12$ tipo

Monkhorst-Pack(Monkhorst and Pack, 1976) y una energía de corte de 800 eV.

Al terminar cada una de estas optimizaciones se verificó que las fuerzas interatómicas entre átomos fueran cero, lo que quiere decir que los átomos se encontraban en su posición de equilibrio. Además, se verificó que la celda como un todo no se encontraba bajo presión. Al terminar un cálculo de optimización los observables físicos más importantes de extraer son la energía total, el parámetro de red y el momento magnético de cada ion que compone la celda. Estos parámetros son muy importantes porque permitieron determinar el estado base del sistema como se discute en el Capítulo 4. Además, permiten realizar comparaciones con estudios experimentales para obtener conclusiones sobre la precisión del cálculo. En esta investigación se realizaron optimizaciones estructurales debido a que se deben tener a los átomos en sus posiciones de equilibrio antes de encontrar la curva de dispersión de fonones. De manera específica, se realizaron optimizaciones estructurales para cada uno de los ordenamientos magnéticos de Mn_3NiN teniendo en cuenta diferentes valores del parámetro U.

3.3.1.Esquema para fijar el funcional de intercambio-correlación y el parámetro U

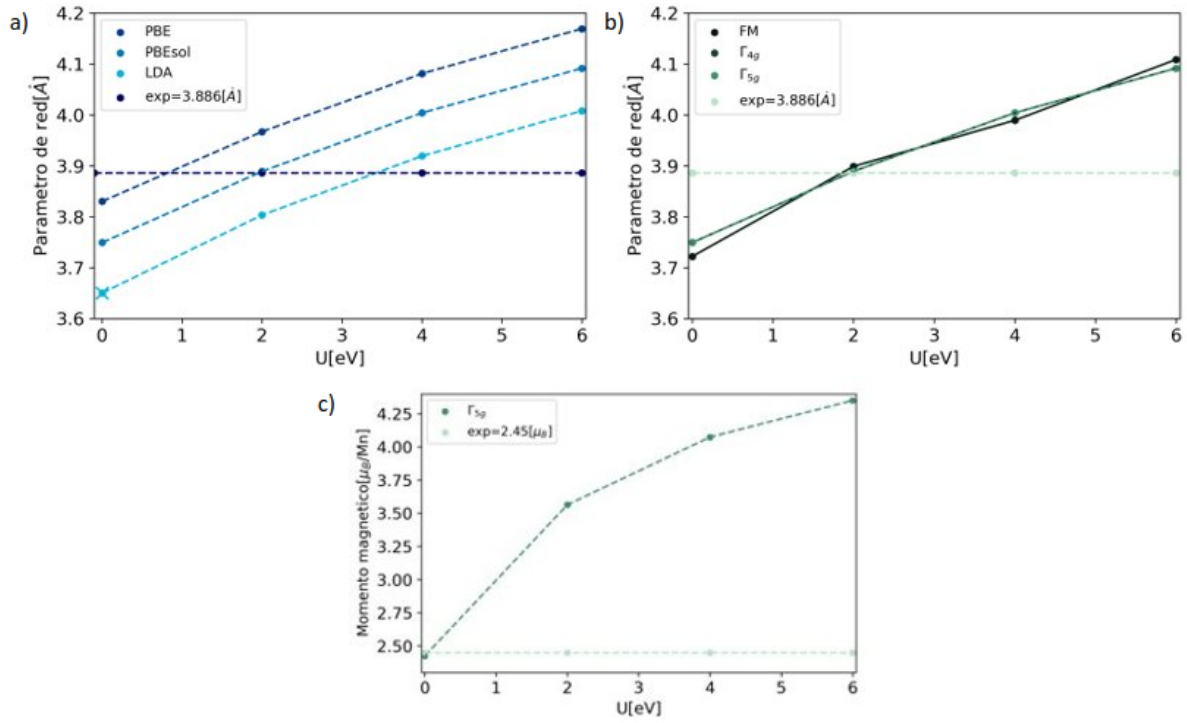
En el Capítulo 2 se observó que la elección del funcional de intercambio y correlación es de vital importancia ya que este funcional contiene la información de la interacción entre electrones en un sistema. Por lo tanto, la elección del funcional de intercambio y correlación determina la exactitud en la reproducción de la física de un sistema. Hoy en día uno de los funcionales que más llaman la atención son los funcionales híbridos. Aunque, el uso de estos funcionales conlleva a un crecimiento considerable del costo computacional(Furche and Perdew, 2006). Por lo tanto, a menudo resulta más ventajoso utilizar un funcional tipo LDA o GGA en estudios de física de

la materia condensada. Para poder determinar cuál funcional reproduce la física de Mn_3NiN, se realizaron optimizaciones estructurales teniendo en cuenta diferentes valores del parámetro U y considerando los pseudopotenciales LDA, PBE y PBEsol. La gráfica correspondiente a la verificación del funcional que se debe usar para la antiperovskita Mn_3NiN se muestra en la Figura 10a). Debido a que esta investigación consiste en estudiar el acoplamiento espín-fonón y el volumen está estrechamente relacionado a los fonones(Hong et al., 2012), fue necesario obtener una descripción correcta del volumen y las coordenadas interatómicas del sistema. Esta es la razón por la cual la gráfica de la Figura 10a) se realizó teniendo en cuenta el parámetro de red. Fruchart et al. (1971), demostraron experimentalmente que Mn_3NiN tiene un parámetro de red de a = 3.886 Å. Al observar la Figura 10a) es evidente que PBE es el que más se acerca al volumen experimental si no se incluye el parámetro U. El volumen con PBE da cercano al experimental, pero subestimando el valor de este. Sin embargo, esto resulta extraño ya que el funcional PBE es conocido en la literatura por sobrestimar el parámetro de red experimental de los sólidos en cálculos de primeros principios(He et al., 2014). Por otro lado, el funcional LDA es conocido en la literatura por subestimar el volumen(Zhang et al., 2018), lo cual es coherente con lo observado en la Figura 10a). Además, es conocido que la sobre estimación del volumen de la celda para los sólidos mejora significativamente al usar el funcional PBEsol. El volumen obtenido con PBEsol es conocido por ser muy acertado con respecto a los reportes experimentales. Es decir, se sabe que PBEsol está diseñado para reproducir el volumen experimental de un material(Charles and Rondinelli, 2016).

Por lo tanto, para U = 0 eV lo que se observa es bastante incoherente desde el punto de vista teórico ya que el funcional PBEsol subestima el volumen experimental. Al analizar para valores de

Figura 10

a) Gráfica de parámetro de red contra valor del parámetro U para la antiperovskita Mn_3NiN teniendo en cuenta el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{5g}. El cálculo de U = 0 eV para LDA se encontró mediante una interpolación no lineal de los demás datos. Esto debido a que no se pudo determinar su valor a partir de los cálculos de primeros principios realizados. Para más información ver anexo 1.b) Variación del volumen al variar el valor del parámetro U para cada uno de los ordenamientos magnéticos reportados experimentalmente en Mn_3NiN. c)Variación del momento magnético al variar el valor del parámetro U teniendo en cuenta el ordenamiento AFM Γ_{5g}.



U diferentes de 0 eV se puede ver que el volumen del material empieza a aumentar a medida que el valor de U aumenta. Esto demuestra que este parámetro tiene una fuerte influencia sobre el comportamiento del volumen del material. Por lo tanto, se puede concluir que para el caso de PBE con

U = 0 eV se está subestimando la correlación entre electrones y por esto es que el resultado para el parámetro de red da por debajo del valor reportado experimentalmente. De la misma manera, el problema de no poder reproducir el resultado experimental del volumen con PBEsol y U = 0 eV sugiere que la correlación también está siendo subestimada para este caso. Así entonces, esto quiere decir que es necesario tener en cuenta el valor del parámetro U en los cálculos de primeros principios de la antiperovskita Mn_3NiN. Esto se confirma al observar nuevamente la Figura 10a), donde se puede ver que usando PBEsol con U = 2 eV se obtiene el resultado más preciso para el parámetro de red en comparación con el valor experimental. Esta es la razón por la cual se usó el funcional PBEsol para llevar a cabo la investigación, siendo conscientes de la necesidad de incrementar la correlación usando U = 2 eV para obtener resultados acertados. Adicionalmente, usando U = 2 eV se obtuvo que PBE sobrestima y LDA subestima el volumen experimental. Lo que muestra que el comportamiento de los funcionales usando U = 2 eV es coherente desde el punto de vista teórico.

A partir de los resultados de la Figura 10a) se puede concluir que usando U = 2 eV se obtiene un resultado teórico que se ajusta al resultado experimental. Sin embargo, el análisis de la Figura 10a) se desarrolló teniendo en cuenta solo un ordenamiento magnético de Mn_3NiN. Por lo tanto, fue necesario corroborar que este resultado se mantuviera para todos los ordenamientos magnéticos que han sido confirmados experimentalmente en Mn_3NiN(Fruchart and F. Bertaut, 1978). Por esta razón, en la Figura 10b) se estudió el cambio del parámetro de red como función del U usando el funcional PBEsol pero teniendo en cuenta los diferentes ordenamientos magnéticos de Mn_3NiN. La gráfica de la Figura 10b) confirma que el valor que se debe escoger para reproducir

el reporte experimental es U = 2 eV sin importar el ordenamiento magnético presente en el material.

Por otro lado, a partir de las optimizaciones estructurales también se encontraron valores para el momento magnético por átomo de Mn. El comportamiento de este observable físico al aumentar el valor del parámetro U se muestra en la Figura 10c). El valor experimental del momento magnético por átomo de Mn reportado en la Figura 10c) es 2.45 μ_B/Mn(Kodama et al., 2010). El valor de U que reproduce mejor el valor experimental del momento magnético es U = 0 eV. Pareciera que este resultado contradice lo concluido a partir de las Figuras 10a) y 10b). A pesar de esto, se decidió sacrificar la precisión en el momento magnético con el fin de tener precisión en el parámetro de red que está ligado al volumen y por ende, a las propiedades vibracionales. Esto en vista de que se debe mapear el parámetro U para la propiedad que se necesita. En esta investigación la propiedad más importante es el volumen porque se van a realizar cálculos de fonones. Por lo tanto, en la investigación siempre se usó el valor de U = 2 eV a menos que se indique lo contrario.

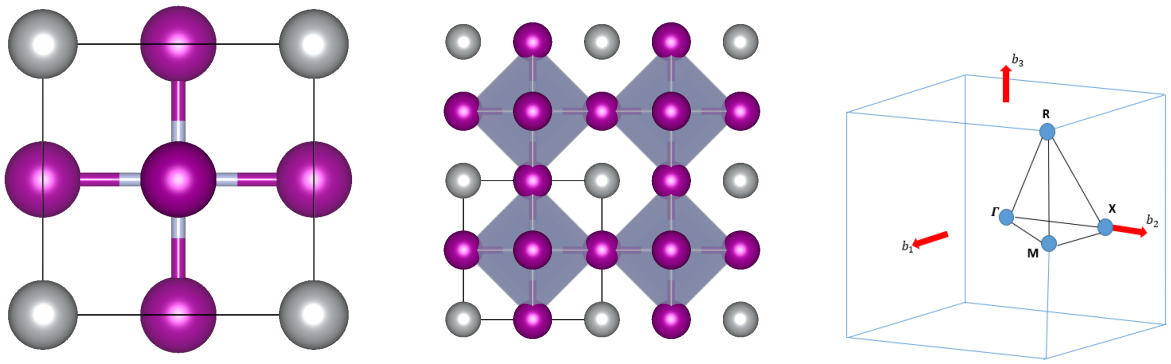
3.4. Superceldas y ordenamientos magnéticos para Mn_3NiN

Para continuar con el cálculo de fonones se debió partir de las estructuras optimizada obtenidas de la manera que fue descrita en la sección 3.3. Con dichas estructuras optimizadas se construyeron superceldas necesarias para calcular los fonones. Cuando se debe recorrer un camino en el espacio recíproco para calcular los fonones, en el espacio real se debe tomar una celda más grande con el objetivo de incorporar todos los puntos en la celda de Brillouin del espacio reciproco. La celda de Brillouin ya tiene los puntos **k** con los que se estudia la dispersión de electrones, pero solo tiene un punto **q** para estudiar los fonones el cual es Γ. Por eso, se debe doblar la celda en el

espacio real para incluir otros puntos **q** en el espacio recíproco. De esta manera, es posible recorrer la zona de Brillouin que se muestra en la Figura 11.

Figura 11

En la parte izquierda se muestra la celda unitaria de la antiperovskita Mn_3NiN. Al centro se puede apreciar la supercelda $2\times2\times2$ generada en el espacio real para poder estudiar los fonones. Por último a la derecha se puede observar el camino recorrido en la zona de Brillouin.

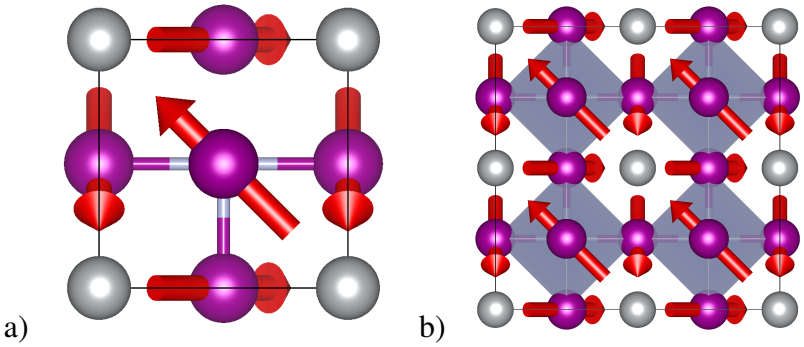


En este trabajo, se usó una supercelda $2\times2\times2$ con el objetivo de incluir fronteras porque que el camino que se recorrió en la zona de Brillouin involucra las fronteras como se puede ver en la Figura 11. La supercelda se creó en PHONOPY(Togo and Tanaka, 2015) al definir el tamaño de ella y al usar una tolerancia de 1×10^{-5} Å para el parámetro de red de la celda unitaria. La antiperovskita tiene 5 átomos en su celda unitaria. Por ende, al tomar una supercelda $2\times2\times2$ quedan 40 átomos como se observa en la Figura 11. Al momento de generar la supercelda también se obtuvieron superceldas distorsionadas. Estas superceldas distorsionadas contienen los desplazamientos independientes de los átomos con los que se puede construir la celda. Es decir, contiene desplazamientos inequivalentes por simetría. Las superceldas distorsionadas fueron las aproximaciones iniciales a las posiciones de los átomos en los cálculos autoconsistentes que se realizaron

para obtener las fuerzas interatómicas.

Figura 12

Comparación del ordenamiento magnético Γ_{5g} para: a) Celda unitaria b) Supercelda $2\times2\times2$.



a) b)

Por otra parte, es de interés hablar sobre lo que ocurre con el ordenamiento magnético concerniente a la supercelda. Es importante notar que hay 8 celdas unitarias componiendo la supercelda $2\times2\times2$ de la Figura 11. Por lo tanto, se tuvo que ajustar el ordenamiento magnético a la supercelda $2\times2\times2$, para que fuera coherente con el ordenamiento magnético de la celda unitaria. Es decir, fue necesario determinar el momento magnético de cada uno de los 40 átomos dentro de la supercelda para lograr que esta tuviera el mismo ordenamiento que la celda unitaria. Para ajustar el momento magnético en la supercelda se tuvo en cuenta la simetría del sistema. Para esto, se observó gráficamente las estructuras cristalinas y los momentos magnéticos del sistema usando VESTA(Momma and Izumi, 2011). Como la supercelda se compone de diferentes celdas unitarias, es evidente que el ordenamiento se va a repetir en cada una de estas celdas. Entonces por simetría, ciertos átomos en diferentes celdas deben tener el mismo momento magnético. Teniendo esto en cuenta, se logró construir un ordenamiento magnético que guardara la simetría del ordenamiento magnético de la celda unitaria, como se muestra en la Figura 12.

3.5. Fonones incluyendo magnetismo no colineal

Las curvas completas de dispersión de fonones se calcularon a partir de la matriz dinámica de la supercelda $2\times2\times2$. Las matrices dinámicas se obtuvieron mediante el formalismo de diferencias finitas(Kresse et al., 1995) implementado en VASP y postprocesado en el código PHONOPY. Al usar método de diferencias finitas, se permite que los átomos de la supercelda se muevan para calcular las fuerzas entre ellos. Realizar esto de una manera automática en VASP consume mucho tiempo computacional debido al gran tamaño de la supercelda $2\times2\times2$. Además, al incluir magnetismo no colineal en el cálculo se vuelve casi imposible solucionar este problema computacionalmente. Por esta razón, no se movieron los átomos automáticamente, sino que se usaron las posiciones de los átomos inequivalentes por simetría en la supercelda para calcular las fuerzas. Es decir, se encontraron las energías y las fuerzas desde el punto de vista atómico para cada una de las superceldas que incluían posiciones inequivalentes de los átomos por simetría. Los cálculos de primeros principios para encontrar las energías y posteriormente las fuerzas desde el punto de vista atómico fueron realizados usando el código VASP(Kresse and Joubert, 1999). Los pseudopotenciales PAW(Blöchl, 1994) se utilizaron para representar los electrones de valencia e internos. La energía de intercambio y correlación se representó dentro de la parametrización GGA - PBEsol(Perdew et al., 2008). Dado que la antiperovskita Mn_3NiN está compuesta por metales de transición $3d$, y se quieren realizar cálculos precisos de energía total, se incluyeron las contribuciones no esféricas de las correcciones de gradiente dentro de las esferas del pseudopotencial. La alta correlación de los electrones de los orbitales *d* del Manganeso fue corregida mediante el mé-

todo DFT + U(Himmetoglu et al., 2014). En esta investigación se realizaron cálculos para analizar el comportamiento de los fonones al variar el U en los diferentes ordenamientos magnéticos de Mn_3NiN. Por esta razón, primero se calcularon las fuerzas variando el valor de U para una supercelda creada a partir de una estructura optimizada con U = 2 eV. Después, se calcularon las fuerzas variando la estructura al optimizar usando diferentes valores de U. Todo esto se estudió para cada uno de los 3 ordenamientos magnéticos del material. Precisamente, debido al carácter magnético de Mn_3NiN se incluyó el espín en el cálculo haciendo uso adecuado del intercambio y correlación en el marco de la teoría LSDA + U dentro del formalismo de Liechtenstein(Liechtenstein et al., 1995). En cada cálculo autoconsistente para encontrar las fuerzas se dejaron los átomos fijos y se relajó solo la estructura electrónica puesto que no se requiere que los átomos encuentren alguna posición de mínima energía en este caso. El número mínimo de pasos electrónicos autoconsistentes que se realizaron para que el sistema convergiera fueron 6 y el número máximo fueron 100. Debido a que el cálculo se da en un ciclo iterativo se tuvo que definir una condición de rotura del ciclo. La relajación de los grados de libertad electrónicos se detenía si el cambio de la energía total libre y el cambio de energía de la estructura de la banda entre dos pasos eran ambos menores que 1×10^{-6} eV. En todos los cálculos se tuvo en cuenta una ocupación parcial tipo gaussiana para cada orbital con un ancho de 0.02 eV. Además, en los cálculos autoconsistentes se tuvo en cuenta que las estructuras magnéticas de Mn_3NiN son totalmente no colineales. Todos los cálculos incluyen el acoplamiento espín-orbita. Como se había demostrado en la sección 3.2.1, los cálculos para Mn_3NiN están bien convergidos para una malla de puntos **k** $12\times12\times12$. Sin embargo, si el espacio real aumenta en cada dirección, el espacio reciproco debe disminuir en todas las direcciones. Por

ende, la malla de puntos **k** usada para la supercelda $2\times2\times2$ debe ser más pequeña que para la celda unitaria. Debido a que es una supercelda $2\times2\times2$, se tuvo que usar la mitad de los puntos **k** que contenía la malla con la que se hicieron las optimizaciones de la sección 3.3. Por lo tanto, el carácter periódico de la estructura cristalina se representó mediante el uso de estados de Bloch con una malla de puntos **k** $6 \times 6 \times 6$. Además, se usó una energía de corte de 600 eV. Si bien se había demostrado que la energía de corte óptima para este sistema era 800 eV, el costo computacional que implica tener 40 átomos es mucho mayor que tener solo 5 átomos. Por tanto, se decidió bajar la energía de corte y sacrificar un poco la convergencia del sistema. Las fuerzas calculadas de la manera como fue descrita anteriormente son términos independientes de la matriz dinámica **D**. Se usó PHONOPY para realizar el postprocesamiento de las fuerzas obtenidas con VASP y así construir dicha matriz dinámica. Con la matriz dinámica **D** construida fue posible obtener las frecuencias de los fonones, los desplazamientos de los iones y la curva de dispersión de fonones al especificar el camino en la zona de Brillouin mostrado en la Figura 11.

3.5.1.Representación irreducible de los modos de fonón

Por último, se identificaron las representaciones irreducibles de los modos de fonón que se acoplan de manera más fuerte al magnetismo. Esto se hizo con el objetivo de poder identificar cada modo de una manera más formal. Además, también se hizo para poder estudiar de manera óptima el comportamiento de los modos de fonón en los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin en el Capítulo 4. El procedimiento para encontrar la representación irreducible comienza con condensar el fonón en la estructura cristalina de la antiperovskita con la ayuda de PHONOPY(Togo and Tanaka, 2015). Cuando el fonón es condensado, este aparece como una distorsión permanente en

la estructura. Por lo tanto, el sistema cambia su simetría y luego empieza a oscilar con la nueva estructura producto de la condensación del fonón. Una vez se ha condensado el fonón, fue necesario determinar las estructuras de alta y baja simetría junto con todas sus características. La estructura de alta simetría es aquella que se tenía antes de condensar el fonón, mientras que la estructura de baja simetría es la que posee el sistema después de la transición de fase producto de la condensación del fonón(Dove, 2003). Para lograr esto, el grupo espacial de simetría de las estructuras de alta y baja simetría fueron identificados usando la herramienta computacional FINDSYM(Stokes and Hatch, 2005). Dadas las estructuras de alta y baja simetría, se determinaron los desplazamientos atómicos que las relacionan. Es decir, se identificaron los desplazamientos atómicos que permiten pasar de la fase de alta simetría a la fase de baja simetría. Además, por medio de AMPLIMODES(Orobengoa et al., 2009) se descompuso la distorsión estructural en contribuciones de diferentes modos adaptados por simetría. De esta manera, se encontraron las amplitudes de los modos de distorsión asociados a diferentes simetrías. Por último, se identificó la representación irreducible del modo condensado en la estructura como el de mayor amplitud.

4. Análisis e interpretación de resultados

En este Capítulo se abordaron los resultados obtenidos y el análisis sobre las propiedades magnéticas y estructurales de la antiperovskita Mn_3NiN. Los resultados principales que se obtuvieron relacionan las estructuras magnéticas y cristalinas optimizadas, las curvas de dispersión de fonones como función del parámetro U y como función del ordenamiento magnético, la demostración teórica del acoplamiento espín-fonón en antiperovskitas, el entendimiento del efecto

del volumen sobre las frecuencias de los fonones, y una aproximación al estudio del origen del acoplamiento espín-fonón en antiperovskitas magnéticas. Estos resultados fueron analizados e interpretados teniendo en cuenta el marco teórico descrito en el Capítulo 2.

Según el análisis de simetría, la curva de dispersión de fonones de la antiperovskita debe presentar 15 modos de fonón debido a que su estructura contiene cinco átomos por celda unitaria. De estos 15 modos de fonón tres deben ser acústicos y doce ópticos. Además, debido a la simetría el número distinto de ramas se reduce a lo largo de las principales direcciones de la zona de Brillouin Γ-X, X-M y Γ-R, como ocurre en las perovskitas(Jha et al., 2012). En el punto Γ de la zona de Brillouin se encontró que los modos que se acoplan de manera más fuerte al magnetismo tienen representación irreducible Γ_4^-. En el punto X se encontraron las representaciones irreducibles X_1^+ y X_5^+. En el punto M se encontraron las representaciones irreducibles M_2^+, M_5^-, M_2^- y M_4^+. Por último, en el punto R se encontraron las representaciones irreducibles R_5^- Y R_4^-. Cabe aclarar que estas representaciones irreducibles para los modos de fonón se calcularon teniendo como estructura de referencia la fase cubica $Pm\bar{3}m$ (221). Por último, al encontrar las representaciones irreducibles para los modos de fonón se obtuvieron similitudes con las reportadas en las perovskitas de metales de transición. Específicamente, Hong et al. (2012) reportaron representaciones irreducibles en los puntos de alta simetría Γ y R que están en concordancia con las obtenidas en esta investigación. Esto es coherente porque tanto esas perovskitas de metales de transición como esta antiperovskita presentan el mismo grupo espacial de simetría. Todas las representaciones irreducibles calculadas para los modos de fonón de Mn_3NiN se muestran en las tablas de este Capítulo.

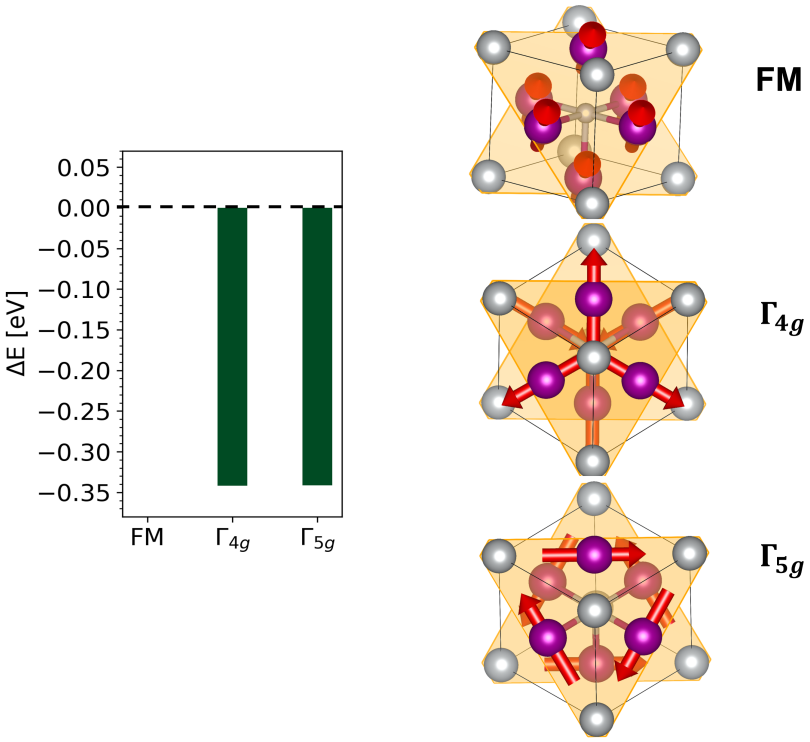
4.1. Estructura magnética y cristalina de la antiperovskita Mn_3NiN

La estructura magnética y cristalina de la antiperovskita Mn_3NiN fue estudiada mediante optimizaciones estructurales haciendo uso del código VASP. Se realizaron optimizaciones de la estructura cristalina teniendo en cuenta los ordenamientos FM, Γ_{4g} y Γ_{5g} que se pueden observar en la Figura 13. Además, las optimizaciones se realizaron teniendo en cuenta diferentes valores del parámetro U, para cada uno de los ordenamientos mencionados anteriormente. Sin embargo, durante esta sección se hace referencia principalmente a los resultados obtenidos usando U = 2 eV. Esto debido a que se demostró en el Capítulo 3 que con U = 2 eV se obtienen resultados teóricos coherentes con los resultados experimentales.

Con los resultados obtenidos, se encontró que la estructura de menor energía es la romboedral $R\bar{3}m$ con grupo espacial 166 y parámetro de red a = 3.898 Å cuando el sistema se encuentra en la fase FM. Cuando el sistema se encuentra en la fase AFM, se obtuvo la misma estructura de menor energía pero con un parámetro de red a = 3.889 Å. Los valores calculados están en muy buen acuerdo con la constante de red reportada experimentalmente(Fruchart et al., 1971). Además, en las optimizaciones realizadas se observó que los ángulos de la estructura fueron α=β=γ = 90.0008° en la fase FM. Mientras que en la fase AFM Γ_{4g} los ángulos fueron α=β=γ = 90.0059° y en la fase AFM Γ_{5g} fueron α=β=γ = 90.0037°. Debido a que los valores de los ángulos son aproximadamente iguales a 90°, esto indica que la estructura romboedral reportada a partir de nuestros cálculos de primeros principios está bastante cercana a ser una estructura cubica. Para verificar esto, se aumentó la tolerancia correspondiente a los parámetros estructurales del sistema,

Figura 13

Energía total del sistema Mn_3NiN calculada usando DFT+U con U = 2 eV, teniendo en cuenta tres diferentes ordenamientos magnéticos y tomando como valor de referencia la energía en el ordenamiento FM. Adicionalmente, los ordenamientos magnéticos se muestran orientados a lo largo de la dirección (111).



y efectivamente se obtuvo la estructura cúbica $Pm\bar{3}m$ con grupo espacial 221 en lugar de la fase romboédrica $R\bar{3}m$. Además, se observó en la literatura que experimentalmente siempre ha sido reportada la fase cubica $Pm\bar{3}m$ para Mn_3NiN(Kodama et al., 2010). Es decir, la desviación entre la estructura romboedral y la estructura cúbica es tan pequeña que incluso experimentalmente reportan la estructura cubica $Pm\bar{3}m$. Por lo tanto, se confirmó teóricamente que la estructura de menor energía de la antiperovskita Mn_3NiN es una estructura cubica con fase $Pm\bar{3}m$, en concordancia

con los reportes experimentales.

Por otra parte, fue de vital importancia determinar el ordenamiento magnético del estado base de la antiperovskita Mn_3NiN. Los cálculos de la energía total de los ordenamientos FM, Γ_{4g} y Γ_{5g} mostraron que el ordenamiento ferromagnetico(FM) presenta una energía de -40.2389 eV mientras que los estados antiferromagneticos (AFM) no colineales Γ_{4g} y Γ_{5g} presentan una energía de -40.5806 eV y -40.5804 eV respectivamente. En la Figura 13 se muestra que la diferencia de energía entre el estado FM y los AFM es de aproximadamente 350 meV siendo el estado FM el de mayor energía. Mientras que, la diferencia de energía entre los dos estados AFM es igual a 0.2112 meV con Γ_{4g} siendo el de menor energía. La diferencia de energía entre los dos ordenamientos AFM es tan pequeña que incluso está por debajo del valor considerado para el error en los cálculos realizados. Es decir, los resultados sugieren que se puede considerar que las estructuras magnéticas Γ_{4g} y Γ_{5g} tienen la misma energía. Por lo tanto, lo que ocurre en Mn_3NiN es que los ordenamientos Γ_{5g} y Γ_{4g} están muy cercanos en energía y esto conlleva a que la estructura magnética que se observa en el estado base sea una combinación lineal de Γ_{4g} y Γ_{5g}. Esta característica del estado base de la antiperovskita Mn_3NiN fue reportada experimentalmente(Kodama et al., 2010), demostrando asi que los resultados teóricos obtenidos están en concordancia con los experimentos en cuanto a la coexistencia de las dos fases AFM no colineales en Mn_3NiN. Después de realizar el análisis de la estructura magnética y cristalina del material se puede concluir que el estado base del sistema es cúbico con un ordenamiento AFM no colineal en presencia de frustración magnética.

4.1.1.Efecto de la correlación sobre la estructura magnética y cristalina de Mn_3NiN

En la Figura 10c) se evidenció que el valor del momento magnético por átomo de Mn aumentaba a medida que se incrementaba la correlación en el sistema al variar el valor del parámetro U. Esto ocurría debido a que los orbitales *d* del Mn aportaban una contribución mayor al magnetismo a medida que se aumentaba la correlación. Esta contribución está relacionada con el hecho que al aumentar la correlación se tienen más bandas cerca al nivel de Fermi. Como el momento magnético se encuentra al integrar las bandas al rededor del nivel de fermi(Blundell, 2003), es evidente que el resultado debe dar mayor cuando se aumenta el parámetro U. Como se comentó en la sección 3.3.1, al aumentar el parámetro U a valores mayores que U=0 eV se sobreestima el momento magnético en comparación con el reportado experimentalmente. Sin embargo, es bien conocido en la literatura que un escenario como este puede ocurrir al usar el método DFT+U. Por ejemplo, se ha demostrado que al incluir el parámetro U en cálculos de primeros principios se sobreestima el valor del momento magnético a pesar de que otras propiedades pueden ser bien descritas(Griffin and Spaldin, 2017). Como explican Hong et al.(Hong et al., 2012), si una elección adecuada del U puede reproducir con precisión algunos parámetros de un sistema, de ninguna manera se puede garantizar que el mismo valor de U pueda reproducir con precisión otras propiedades del mismo compuesto. A pesar de la discrepancia entre el valor teórico del momento magnético para los átomos de Mn y el valor reportado experimentalmente, se pudo observar que el valor del momento magnético para los átomos de Mn es tan solo 0.028 μ_B/Mn mayor para el estado FM en comparación con los estados AFM no colineales. Esto quiere decir que el momento magnético por

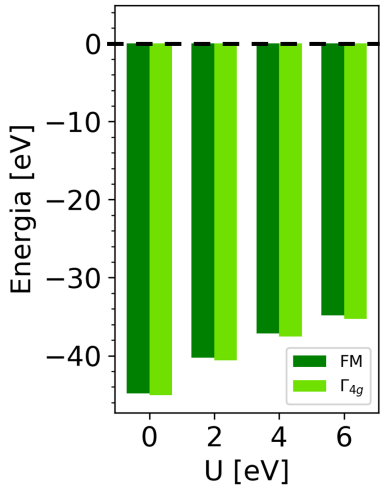
átomo de Mn se mantiene prácticamente constante al variar el ordenamiento magnético. Lo cual es el comportamiento físico esperado.

Aunque al realizar la investigación sin incluir el parámetro U se puede determinar de manera correcta el valor del momento magnético por átomo de Mn, existen otras propiedades que solo se determinan correctamente al incluir este parámetro. Como por ejemplo, en la Figura 10b) se demostró que el valor del parámetro de red es susceptibles a una elección correcta del valor de U. El volumen del material presentaba una gran expansión a medida que se aumentaba el parámetro U. Aunque es conocido en la literatura que aumentar el U lleva consigo a un aumento del volumen(Arroyo-de Dompablo et al., 2011), no es común obtener un aumento tan notorio como en esta antiperovskita. Indicando la importante influencia de los efectos de correlación sobre el volumen de la antiperovskita Mn_3NiN. Cabe aclarar que los resultados de las optimizaciones estructurales usando diferentes valores de U fueron importantes para el desarrollo del análisis. Al realizar estas optimizaciones con U=4 eV y U=6 eV se obtuvieron las mismas estructuras de mínima energía que para el caso de U=2 eV. Sin embargo, al realizar las optimizaciones estructurales con U=0 eV se obtuvo la estructura triclínica $C12/m1$ con grupo espacial 12. Sin embargo, para todos los casos al aumentar la tolerancia de los parámetros estructurales nuevamente se obtuvo la estructura $Pm\bar{3}m$.

Por último, a medida que se aumentaba la correlación en el sistema se obtuvieron valores de energía total cada vez mayores. Cabe aclarar que la diferencia ΔE entre los estados AFM y el estado FM prácticamente se mantuvo constante al aumentar el valor del parámetro U, como

Figura 14

Energía total del sistema Mn_3NiN teniendo en cuenta diferentes valores para el parámetro U. Solo se reportan los datos para el ordenamiento FM y el ordenamiento Γ_{4g} debido a que este último presenta la misma energía que el Γ_{5g} en todos los casos.



se evidencia en la figura 14. Además, en todos los casos siempre se obtuvo que la diferencia de energía entre los estados AFM era despreciable. Es importante notar de esta Figura que se predice correctamente el estado base del sistema sin importar el valor del parámetro U usado. Aunque, cabe aclarar que el funcional de intercambio y correlación tiene que ver con este resultado. Es decir, esta concordancia con los experimentos solo se puede garantizar al usar el funcional PBEsol. Como se verá en el apéndice 1 al usar un funcional como el LDA se obtuvo que el estado base del sistema solo se determina correctamente al incrementar la correlación usando el método DFT+U.

4.2. Efecto de la correlación sobre la frecuencia de los fonones

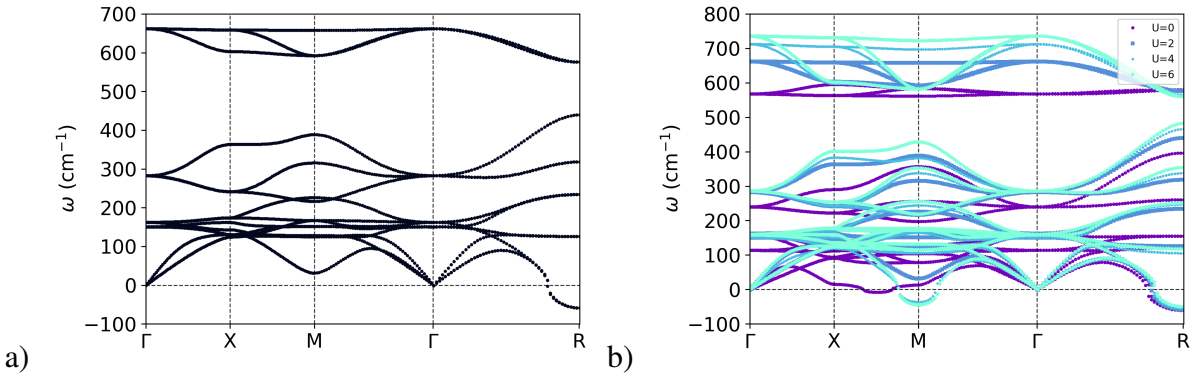
Existen estudios experimentales que invitan a creer que la antiperovskita Mn_3NiN debe presentar un fuerte acoplamiento espín-fonón(Boldrin et al., 2018a) (Wu et al., 2013) (Takenaka et al.,

2014). Debido al alto costo computacional que conlleva el cálculo de fonones en sistemas que presentan magnetismo no colineal, en la literatura no se encuentran estudios teóricos que confirmen el acoplamiento espín-fonón en las antiperovskitas basadas en manganeso. Por ende, lo primero que se hizo en esta investigación fue demostrar la existencia del acoplamiento espín-fonón en Mn_3NiN de forma teórica. En la literatura, comúnmente los cálculos de primeros principios permiten identificar los materiales con acoplamiento espín-fonón al estudiar la frecuencia de los fonones en los diferentes ordenamientos magnéticos. Sin embargo, también se ha observado en la literatura que los modos de fonón de los sistemas que presentan acoplamiento espín-fonón son altamente sensibles al valor del parámetro U(Hong et al., 2012). En las secciones anteriores se ha observado que la correlación electrónica tiene un gran efecto sobre el parámetro de red, el momento magnético y la energía de los diferentes ordenamientos magnéticos de Mn_3NiN. Dado que estos parámetros son de gran influencia en el cálculo de fonones, se puede pensar que la correlación electrónica debe tener una influencia fuerte sobre los fonones del material. Por esta razón, se investigó el comportamiento de los fonones usando diferentes valores del parámetro U para indagar teóricamente la existencia del acoplamiento espín-fonón en Mn_3NiN. Específicamente, se analizaron los cambios en la frecuencia de los fonones al cambiar el valor del parámetro U. Lo más importante de resaltar aquí, es que en esta sección se utilizaron siempre las estructuras optimizadas obtenidas con U = 2 eV. Sin embargo, en esta etapa se modificó el valor efectivo de la interacción de Coulomb a través de la variación del parámetro U al momento de calcular las energías y las fuerzas desde el punto de vista atómico. En otras palabras, para cada ordenamiento magnético el volumen se mantuvo fijo y se incrementó la correlación entre los electrones al momento de calcular las fuerzas para observar

su efecto sobre los fonones del material. Esta restricción del volumen se tuvo en cuenta porque la correlación electrónica tiene un efecto importante sobre el volumen del material, y el propósito de esta sección consistío en observar únicamente los efectos de la estructura electrónica sobre los fonones.

Figura 15

a) Curva de dispersión de fonones para la antiperovskita Mn_3NiN con ordenamiento FM y U=2 eV. b) Comparación entre las curvas de dispersión de fonones para el ordenamiento FM usando diferentes valores de U. Esta comparación permite evidenciar los efectos de la correlación sobre la frecuencia de los fonones cuando el sistema tiene el ordenamiento FM.



a) b)

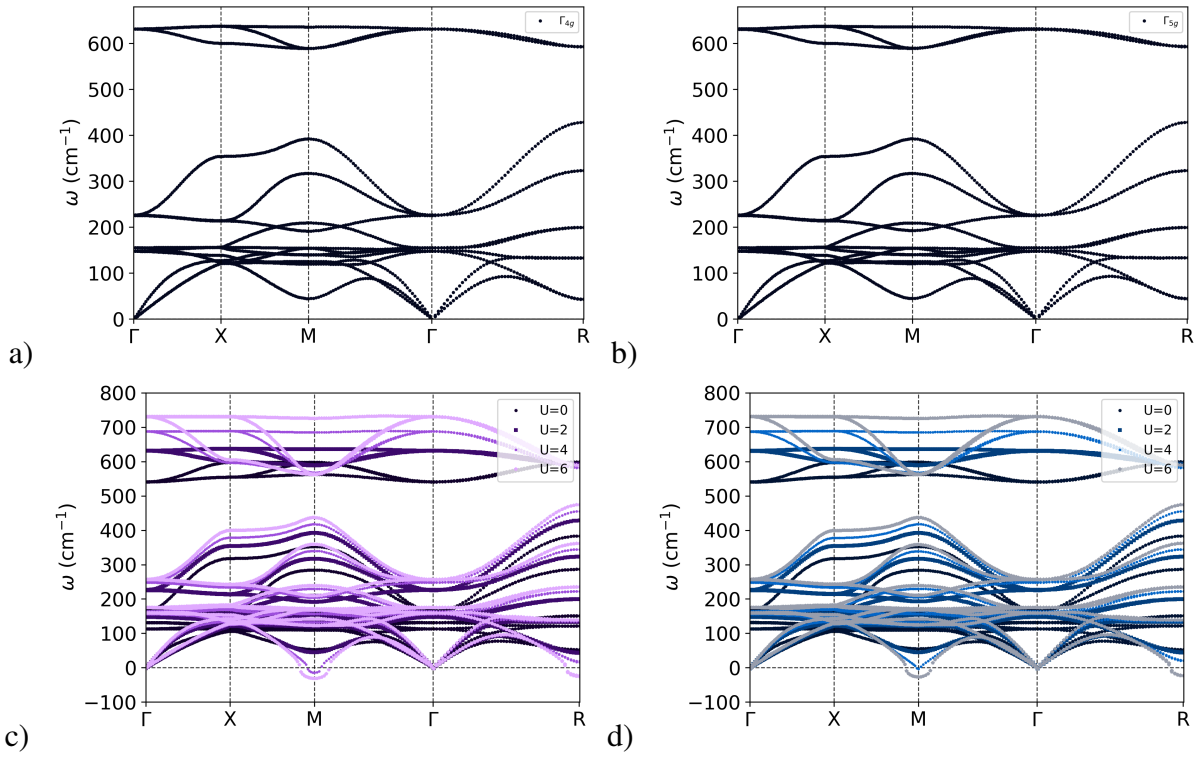
Para empezar, se analizó el comportamiento de los fonones cuando el sistema se encontraba en el ordenamiento FM. En la Figura 15bluea) se muestra que para U=2 eV se presentan un fonón con frecuencia negativa en el punto R de la zona de Brillouin. Esto lo que quiere decir es que la estructura del sistema es inestable con el ordenamiento FM. Por otra parte, al estudiar los efectos de la correlación sobre el comportamiento de los fonones se obtuvo el resultado de la Figura 15b). Las curvas de dispersión de fonones se realizaron usando U=0,2,4,6 eV, observándose bastante diferencia al comparar la dispersión de fonones correspondiente a cada valor de U. Específicamente,

el valor de la frecuencia para las tres ramas de fonón más altas en el punto Γ se hace mayor a medida que aumenta el valor de U. Este es el mismo comportamiento observado en la Figura 16 para los ordenamientos AFM no colineales. Además, se puede observar que después de U=4 eV un modo de fonón con frecuencia negativa aparece en el punto M de la zona de Brillouin. Esto quiere decir que los efectos de la correlación se acoplan tan fuerte a algunos modos de fonón que incluso inducen fonones negativos. Este modo de fonón en el punto M junto con el modo en el punto R son los únicos modos de fonón que se hacen negativos cuando el sistema tiene el ordenamiento FM.

Por otra parte, en la sección 4.1 se demostró que los ordenamientos Γ_{4g} y Γ_{5g} son estados base de la antiperovskita Mn_3NiN. Al realizar el cálculo de fonones teniendo en cuenta estos ordenamientos se obtuvieron las curvas mostradas en la Figura 16a) y 16b). Se puede observar que la curva de dispersión de fonones para el ordenamiento Γ_{4g} es idéntica a la curva para el ordenamiento Γ_{5g}. Lo cual es coherente con el hecho que estos dos ordenamientos presentan la misma energía. También se puede observar que la estructura de la antiperovskita es estable para estos ordenamientos magnéticos, confirmando nuevamente que estos son el estado base del sistema. Además, también se estudió el efecto de variar el parámetro U sobre el comportamiento de los fonones para estos ordenamientos. El efecto del U en los fonones del sistema cuando esta presenta el ordenamiento Γ_{4g} corresponde a la Figura 16c). En dicha Figura, se observa nuevamente la dependencia de los fonones con respecto al incremento de la correlación al variar el parámetro U. Es interesante resaltar que a medida que se aumenta el valor de U comienzan a aparecer fonones con frecuencias negativas en los puntos M y R de la zona de Brillouin. Específicamente, los modos de fonón de más baja frecuencia en estos puntos de alta simetría se hacen negativos. El efecto del U sobre

Figura 16

Curvas de dispersión de fonones para la antiperovskita Mn_3NiN usando U=2 eV, teniendo en cuenta el ordenamiento magnético: a)AFM no colineal Γ_{4g} y b)AFM no colineal Γ_{5g}. Además, se presenta una comparación entre las curvas de dispersión de fonones usando diferentes valores del parámetro U para los ordenamientos magnéticos: a)AFM no colineal Γ_{4g} y b)AFM no colineal Γ_{5g}.

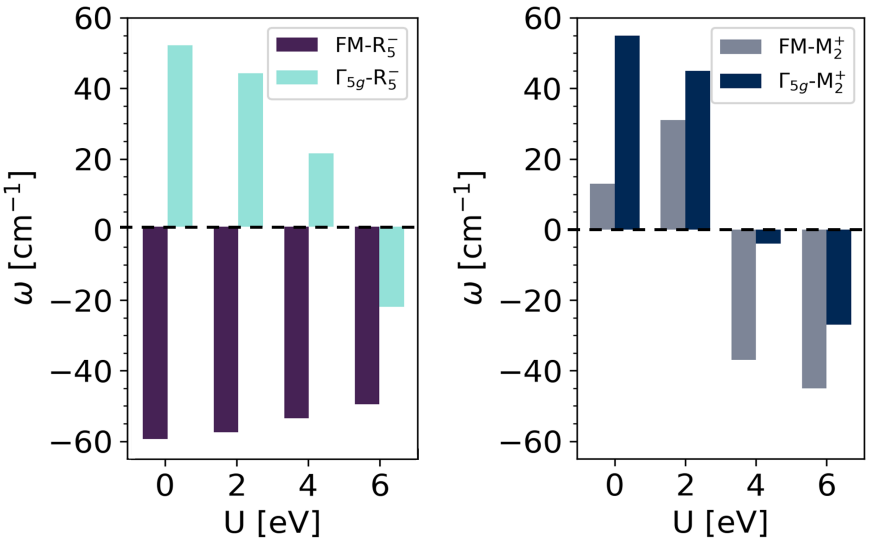


los fonones del sistema teniendo en cuenta el ordenamiento Γ_{5g} corresponde a la Figura 16d). Al igual que para el ordenamiento Γ_{4g}, a medida que se aumentó el valor de U comenzaron a aparecer inestabilidades en los puntos M y R de la zona de Brillouin. Se verificó que estos modos son los mismos que se hacen negativos en los ordenamientos Γ_{4g} y FM. Estos modos en los puntos M y R son los más interesantes debido a que se hacen negativos al aumentar la correlación electrónica. Por lo tanto, fue necesario encontrar su representación irreducible de la forma que fue descrita en

la sección 3.5.1. De esta manera, se determinó que estos modos de interés tienen representación irreducible M_2^+ y R_5^-.

Figura 17

En estas gráficas, al lado izquierdo se comparó la frecuencia del modo R_5^- cuando el sistema está en la fase AFM no colineal y cuando está en la fase FM. Es muy importante notar que la frecuencia del modo R_5^- pasa de ser positiva a negativa en el estado base a medida que se aumentaba el parámetro U. Además, esta es la misma situación para el modo M_2^+, como se puede ver al lado derecho.



Adicionalmente, se realizaron las gráficas de la Figura 17 para poder analizar con mayor claridad el comportamiento de los modos M_2^+ y R_5^-. Debido a que tanto la curva de dispersión de fonones como el comportamiento de estos al variar el parámetro U es idéntico para los ordenamientos Γ_{4g} y Γ_{5g}, en las gráficas de la Figura 17 solo se tuvieron en cuenta los ordenamientos Γ_{5g}

y FM. Para el ordenamiento FM, se observa que el modo R_5^- se mantiene con frecuencia negativa independientemente de cuál sea el valor de U. En otras palabras, en el ordenamiento FM este modo no presenta un cambio considerable al aumentar la correlación. Por otra parte, el modo M_2^+ se hace negativo para U >2 eV. Para el ordenamiento Γ_{5g}, al pasar de U=0 eV a U=2 eV se observa que el valor de frecuencia para los modos M_2^+ y R_5^- disminuye muy poco. Incluso, cuando se mira nuevamente la Figura 16d) se puede ver que los modos prácticamente coinciden en frecuencia cuando se usa U = 0 eV y U = 2 eV. Posteriormente, cuando se aumenta la correlación usando U = 4 eV se evidencia que el modo M_2^+ se hace negativo con un valor de frecuencia bastante pequeño. Además, para este mismo valor de U se puede ver que el modo en R sigue bajando en frecuencia, o dicho de otra forma, se suaviza a medida que se aumenta la correlación. Este comportamiento es bastante interesante, ya que el modo sigue una tendencia en la cual parece que quiere volverse negativo si se continúa aumentando el valor de U. Por último, se analizó el caso en el cual U = 6 eV y se observó que la inestabilidad en el punto M se hizo más fuerte. Es decir, el modo M_2^+ bajó más en frecuencia adquiriendo un valor de frecuencia negativa mayor que con U = 4 eV. Además, para este caso el modo en R si presenta una frecuencia negativa, la cual es bastante considerable.

Por lo tanto, se exploraron los efectos de la correlación al cambiar el valor del parámetro U en el hamiltoniano de Hubbard que fue descrito en la sección 2.2.2. Este cambio en el hamiltoniano de Hubbard afecta la energía de intercambio-correlación en la estructura electrónica, lo cual conlleva a un cambio en la correlación. En la mayoría de los sistemas, dicho cambio en la estructura electrónica no produce un cambio en la correspondiente estructura iónica. Sin embargo,

en esta sección se demostró que para la antiperovskita Mn_3NiN, el cambio en la estructura electrónica afecta las fuerzas entre los átomos del sistema llevando a cambios notables en las curvas de dispersión de fonones. Esto se evidencia claramente en las gráficas de barras de la Figura 17, en las cuales se observa que el acoplamiento espín-fonón es tan fuerte que se obtuvieron fonones con frecuencia negativa solo por el hecho de aumentar la correlación.

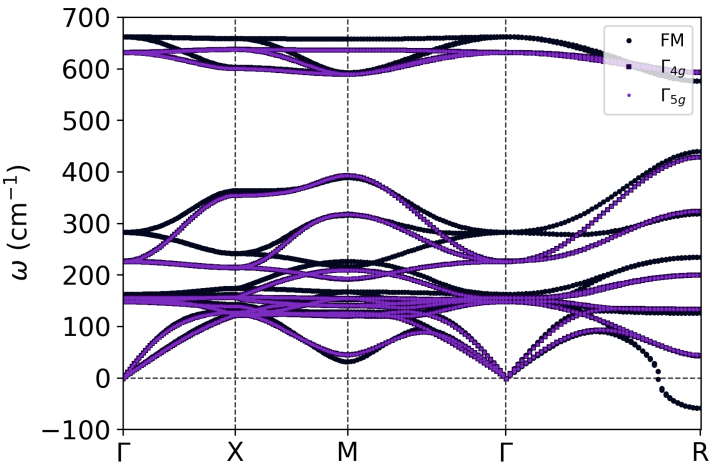
Para entender porque la correlación afecta la frecuencia de los fonones, hay que pensar primero en su efecto sobre las constantes de intercambio J. El valor de U utilizado en los cálculos de primeros principios es vital para determinar el carácter de los estados de valencia en los átomos magnéticas. Por ende, esto debe tener un impacto directo en la naturaleza de las interacciones magnéticas o constantes de intercambio J. Lo anterior se puede verificar a partir de la Figura 14, en la cual se puede ver que la energía de los ordenamientos magnéticos varia a medida que se aumenta la correlación por medio del parámetro U. Dado que el cambio de la energía del ordenamiento magnético está directamente relacionado con las constantes de intercambio J(Blundell, 2003), este cambio en la energía está demostrando que dichas constantes se ven afectadas por la correlación. Esto es importante porque se conoce en la literatura que las constantes J son las que se acoplan con la estructura. Por ejemplo, Wang et al. (2017) encontraron que las interacciones de intercambio J están involucradas en el origen electrónico del acoplamiento espín-fonón presente en las perovskitas. De esta manera, el resultado principal de esta sección fue la demostracion teorica de la existencia de un gran acoplamiento espín-fonón en la antiperovskitas Mn_3NiN, probado al observar cambios de las frecuencias de los fonones al variar la correlación electrónica por medio del cambio del valor del parámetro U. El parámetro U afecta las constantes de intercambio, lo cual

conlleva a un cambio en las interacciones magnética. Esto a su vez afecta las constantes de fuerza interatómica resultando en el cambio de la frecuencia de los fonones analizado en esta sección. Para finalizar, cabe destacar que también se demostró que los modos en los puntos de alta simetría M y R presentan efectos de acoplamiento espín-fonón bastante destacables porque son aquellos que se vuelven negativos al aumentar la correlación.

4.3. Efectos del cambio de ordenamiento magnético sobre los fonones

Figura 18

Efectos del cambio del ordenamiento magnético sobre la frecuencia de los fonones para el caso de U=2 eV.



En la literatura, se ha observado que una consecuencia del acoplamiento espín-fonón es el cambio de la frecuencia de los fonones al cambiar el ordenamiento magnético de un material(Lee and Rabe, 2010b). Esta característica permite cuantificar una cantidad usada recurrentemente en estudios teóricos de acoplamiento espín-fonón conocida como cambio de la frecuencia $\Delta\omega$. Este valor es comúnmente usado en la literatura para determinar cuantitativamente la magnitud del

acoplamiento espín-fonón para un modo determinado de la curva de dispersión de fonones. El $\Delta\omega$ se halla al calcular el cambio de la frecuencia al pasar de un ordenamiento magnético a otro. En esta sección, se estudió lo que ocurría con la frecuencia de los fonones del material al cambiar el ordenamiento magnético de este. Para comparar, las curvas de dispersión de fonones para cada ordenamiento magnético usando un U = 2 eV se juntaron en la Figura 18. En dicha Figura es evidente que cambiar el ordenamiento magnético conlleva a cambios en la frecuencia de los fonones. Incluso, el acoplamiento es tan fuerte que hay fonones que se hacen negativos al cambiar el ordenamiento magnético. Concretamente, al cambiar el ordenamiento magnético de AFM a FM aparece un fonón negativo en el punto R. Es interesante comentar que este es el mismo fonón R_5^- que se discutió en la sección anterior.

En esta investigación fue de interés entender el acoplamiento entre el magnetismo y los modos de fonón del sistema. Para esto, se extrajeron los datos correspondientes a las curvas de dispersión de fonones mostradas en la Figura 18 y se realizó la tabla 3. Con esto, se buscó identificar los modos de fonón que presentan un cambio de frecuencia mayor al cambiar el ordenamiento magnético. Como se muestra en la Figura 18 los ordenamientos magnéticos Γ_{4g} y Γ_{5g} presentan curvas de dispersión de fonones muy parecidas. Debido a esto, en la presente sección solo se tuvieron en cuenta las frecuencias para el ordenamiento FM y para el ordenamiento Γ_{5g}. Para este caso, el cambio de la frecuencia $\Delta\omega$ se consideró como la diferencia entre la frecuencia del fonón en el estado FM y la frecuencia del mismo fonón pero en el estado Γ_{5g}. En la tabla 3 se incluyeron los modos que presentan mayor valor de cambio de la frecuencia $\Delta\omega$ en cada punto de alta simetría.

Tabla 3

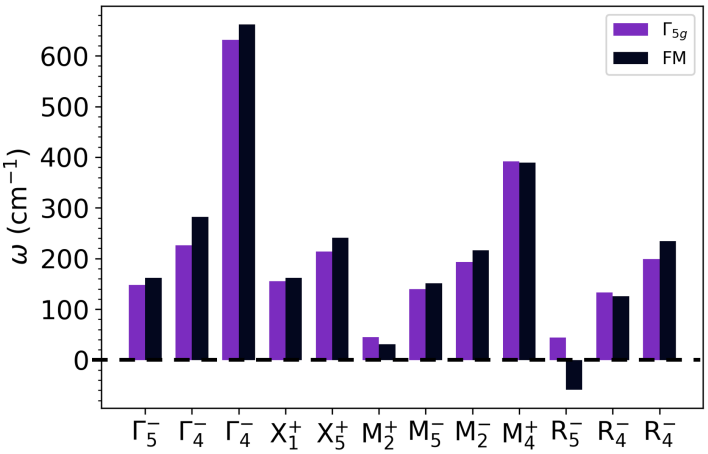
Frecuencias de los fonones en los puntos de alta simetría para diferentes ordenamientos magnéticos usando un valor de U=2 eV. También se presenta el cambio de la frecuencia de los fonones. El cambio de la frecuencia fue calculado como $\Delta\omega=\omega_{FM}-\omega_{\Gamma_{5g}}$.

	$\omega_{FM}[cm^{-1}]$	$\omega_{\Gamma_{5g}}[cm^{-1}]$	$\Delta\omega[cm^{-1}]$
Γ_5^-	162	148	14
Γ_4^-	282	226	56
Γ_4^-	662	631	31
X_1^+	162	155	7
X_5^+	241	214	27
M_2^+	31	45	-14
M_5^-	151	140	11
M_2^-	216	193	23
M_4^+	389	392	-3
R_5^-	-59	44	-103
R_4^-	126	133	-7
R_4^-	234	199	35

Los modos en tabla 3 que tienen un $\Delta\omega$ bastante pequeño son incluidos porque presentan valores de $\Delta\omega$ bastante diferentes al cambiar el valor de U, como se verá más adelante en la sección 4.4.2. En la tabla 3 se puede observar que se obtienen valores positivos y negativos para $\Delta\omega$. Si el valor de $\Delta\omega$ es positivo esto quiere decir que el modo de fonón se endurece al pasar del ordenamiento Γ_{5g} al ordenamiento FM. Si por el contrario $\Delta\omega$ es negativo esto quiere decir que el modo se suaviza al pasar del ordenamiento AFM al ordenamiento FM. Estos últimos son los más interesantes y toman mayor protagonismo si al suavizarse se hacen negativos como ocurre con el modo R_5^-. Para poder observar mejor el comportamiento de los fonones al cambiar el ordenamiento magnético se realizó la gráfica de la Figura 19.

Figura 19

Grafica de barras para los modos de fonon en los puntos de alta simetría, realizada con los datos presentados en la tabla 3.



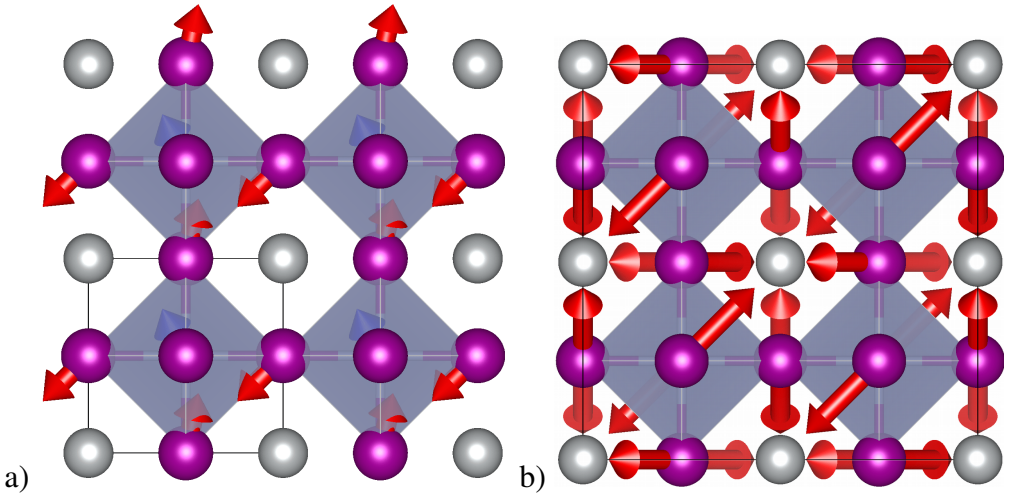
Los otros modos que se suavizan son el modo M_2^+, M_4^+ y el modo R_4^- pero estos no se hacen negativos al cambiar el ordenamiento magnético como se puede apreciar en la Figura 19. Además, para el caso de los modos M_4^+ y R_4^- el valor de $\Delta\omega$ es tan pequeño que se puede considerar como despreciable. Para el caso del modo M_2^+ el cambio de la frecuencia es más considerable pero sigue siendo despreciable si se compara con el valor para el modo R_5^- que supera los 100cm^{-1}. En esta investigación, un valor de $\Delta\omega$ mayor a 30cm^{-1} fue considerado como un valor destacado desde el punto de vista del acoplamiento espín-fonón. En general, se observó que al cambiar el ordenamiento de AFM a FM los modos en el punto Γ se endurecen, es decir aumentan su valor de frecuencia. Los modos en el punto X también se endurecen y no presentan un acoplamiento espín-fonón importante. Tanto así que el modo X_5^+ cuyo $\Delta\omega$ no supera los 30cm^{-1} es el modo con el mayor cambio de la frecuencia en este punto de alta simetría. El modo X_1^+ se tuvo en cuenta

porque es un claro ejemplo de un acoplamiento espín-fonón obtenido debido a la influencia de la correlación sobre el sistema, como se verá en la tabla 4 donde su $\Delta\omega$ supera los $90cm^{-1}$. El resto de modos en este punto no se incluyen en el análisis porque presentan valores de $\Delta\omega$ que no superan los $10cm^{-1}$. Para el caso de los modos del punto M se observó que los valores del cambio de la frecuencia no superan los $25cm^{-1}$. Los modos que son incluidos en la tabla se colocan porque presentan un $\Delta\omega$ susceptible al valor de U como se analizará en la sección 4.4.2. En el punto M todos los modos de fonón se endurecen menos el modo M_2^+ el cual consiste en una rotación del octaedro formado por los átomos de manganeso. Ya se había mostrado en la sección anterior que este modo se acopla fuertemente al magnetismo ya que se vuelve negativo cuando se aumenta la correlación electrónica. Por último, los modos en el punto R tampoco presentan un cambio de la frecuencia considerable a excepción del R_5^- y el R_4^- que superan los $30cm^{-1}$. De manera general, se puede afirmar que los modos en el punto X y en el punto M son los que menos se mueven en frecuencia al cambiar el ordenamiento magnético.

En la tabla 3 se observa que los modos Γ_4^- y R_5^- son los que tienen un $\Delta\omega$ mucho mayor que $30cm^{-1}$. Los modos en el punto Γ presentan valores de $\Delta\omega$ bastante considerables. Sin embargo, el hecho de que el modo Γ_4^- se endurezca al cambiar el ordenamiento magnético hace que no sea tan interesante desde el punto de vista de efectos asociados al acoplamiento espín-fonón. Dicho modo consiste en un movimiento de los átomos de manganeso junto con un movimiento de los átomos de nitrógeno. El movimiento de los átomos es representado esquemáticamente en la Figura 20a). Por otro lado, el modo R_5^- si se suaviza al cambiar el ordenamiento magnético. Este modo es

Figura 20

a)Desplazamiento de los átomos correspondientes al modo Γ_4^-. b)Desplazamiento de los átomos correspondientes al modo R_5^-. El desplazamiento de los átomos de manganeso es representado con un vector rojo y el desplazamiento de los átomos de nitrógeno es representado por vectores de color azul.



triplemente degenerado e involucra un movimiento únicamente de los átomos de manganeso que conforman el octaedro como se puede apreciar en la Figura 20b). De esta manera, se observó que los movimientos de los átomos a los que están relacionados los modos que participan más fuerte en el acople consta de distorsiones del octaedro formado por los átomos de manganeso.

4.4. Análisis de los modos de fonón en los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin

4.4.1.Evolución de los modos de fonon al aumentar la correlación

En la sección 4.2 se analizaron los efectos de la correlación sobre los fonones para demostrar la existencia teórica del acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita Mn_3NiN. Debido a que este material presenta acoplamiento espín-fonón, una consecuencia que se observó en el

comportamiento de los fonones fue un cambio de su frecuencia al cambiar el valor del parámetro U. Teniendo lo anterior en cuenta, en esta sección se analizó más a fondo el comportamiento de los modos de fonón en los puntos de alta simetría al variar el valor del parámetro U. Esto con el objetivo de identificar los modos que se ven más afectados por los cambios en la correlación. Debido a que el cambio de los fonones con el parámetro U es una consecuencia del acoplamiento espín-fonón, se entiende que los modos que mantienen la misma frecuencia al variar el U tienen un acople espín-fonón nulo. En esta sección, se realizaron graficas de la frecuencia de los fonones contra el valor de U tomando en cuenta los ordenamientos FM y Γ_{5g}. Debido a la gran cantidad de modos que se tienen en la curva de dispersión de fonones, las gráficas se realizaron tomando en cuenta los modos que presentan efectos de acoplamiento espín-fonón más llamativos.

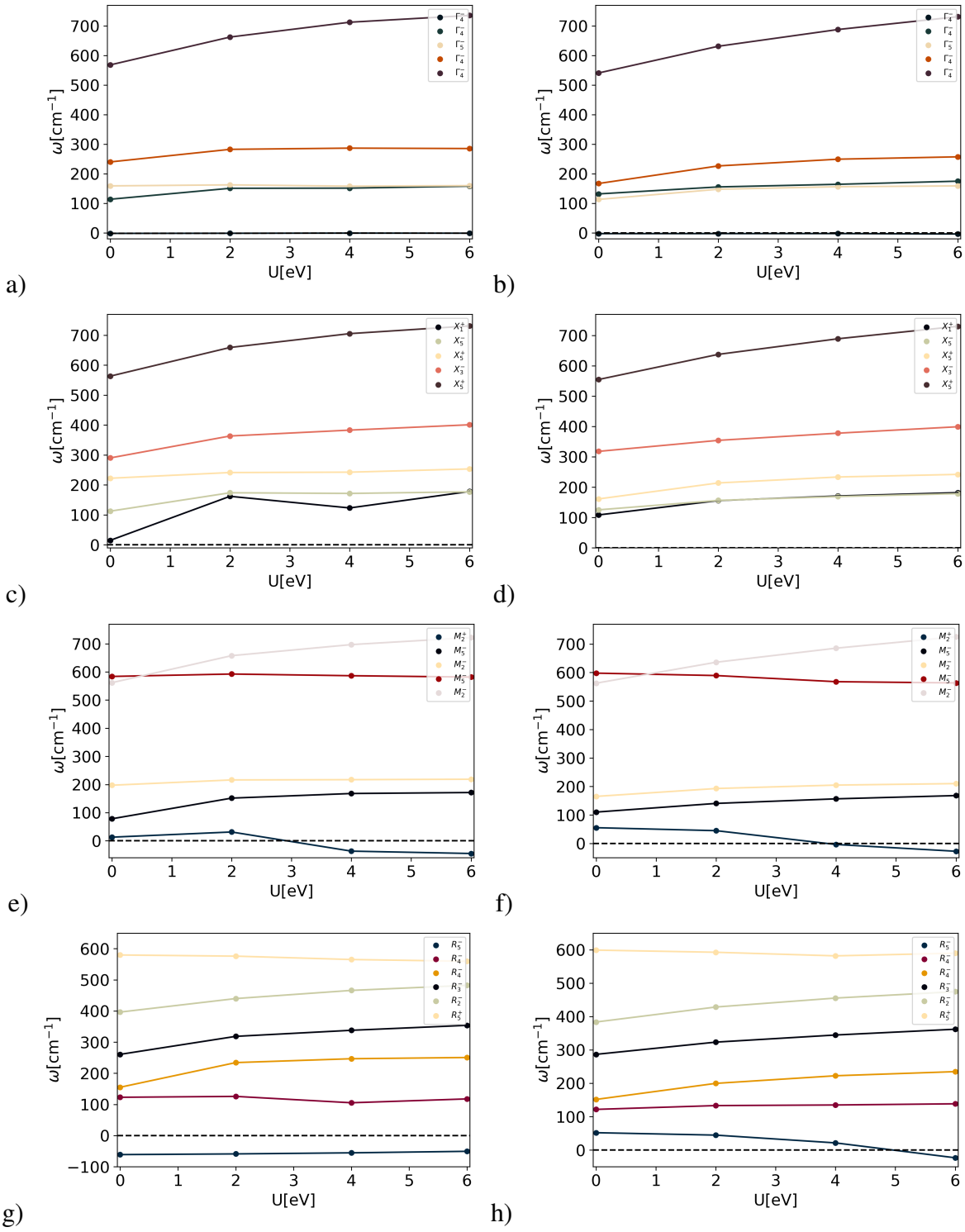
El modo en el punto Γ que presenta un mayor cambio con el U es el modo Γ_4^- de frecuencia más alta, lo cual se puede observar en las Figura 21a) y 21b). Los resultados para el punto X de alta simetría de la zona de Brillouin se muestran en la figura 21c) y 21d). La mayoria de los modos en el punto X presentan una tendencia llamativa en la cual al pasar de U=0 eV a U=2 eV se obtiene que la frecuencia se aumenta considerablemente. Sin embargo, al variar para valores mayores de U=2 eV se observa que la línea que describe la evolución de la frecuencia al variar el U se hace prácticamente constante. Es decir, solo se ve un efecto considerable al pasar de no tener en cuenta los efectos de correlación a tenerlos en cuenta por medio de incluir el parámetro U en los cálculos. Además, se puede observar que la frecuencia del modo X_1^+ para el caso FM es ampliamente sensible al cambio del valor del parámetro U, saliéndose de la tendencia previamente

mencionada. Por esta razón, se verá en la sección 4.4.2 que este modo presenta un comportamiento que da lugar a valores de $\Delta\omega$ muy grandes que son consecuencia de subestimar la correlación de los electrones del sistema al usar U=0 eV. También se observó un comportamiento diferente para el modo X_5^+ de más alta frecuencia. En la cual a medida que aumenta el U se va aumentando su frecuencia progresivamente. Por último, se observaron algunos modos que tiene una evolución de la frecuencia con el U representada por una línea que se mantiene constante como el X_5^+ de menor frecuencia para el caso FM. Esto lo que significa es que dicho modo tiene un acoplamiento espín-fonón nulo.

El caso de los modos en el punto M se muestra en las Figuras 21e) y 21f). El modo M_2^+ presenta un acoplamiento espín-fonón fuerte debido a que pasa de ser positivo a negativo al cambiar el U como fue comentado en la sección 4.2. Sin embargo, el hecho que el cambio de la frecuencia $\Delta\omega$ para este modo no sea muy grande se debe a que presenta un comportamiento parecido tanto en el ordenamiento FM como en el AFM no colineal. Adicionalmente, se observan también modos que exhiben un comportamiento de aumento de la frecuencia al pasar de U=0 eV a U=2 eV, pero que para U >2 eV mantienen un valor constante de frecuencia. También se observaron modos que se quedan con una frecuencia casi constante al variar el U lo que quiere decir que tiene acoplamiento espín-fonón nulo. El modo M_5^- de frecuencia más alta se suaviza al aumentar el valor de U. Esto es un comportamiento bastante extraño que es similar a lo observado para el modo M_2^+. Sin embargo, el modo M_5^- al tener una frecuencia tan alta no llama la atención porque no pasa a ser negativo a diferencia del modo M_2^+. El modo M_2^- presenta el comportamiento que ya se ha observado para algunos modos en otros puntos de alta simetría que consta de un endurecimiento

Figura 21

Efecto del U sobre la frecuencia de los fonones en los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin para los ordenamientos magnéticos FM y AFM Γ_{5g}. La primera columna corresponde al ordenamiento FM para: a) Punto Γ*, c) Punto X, e) Punto M y g)Punto R. La segunda columna corresponde al ordenamiento Γ_{5g} para: b) Punto* Γ*, d) Punto X. f) Punto M y h)Punto R.*



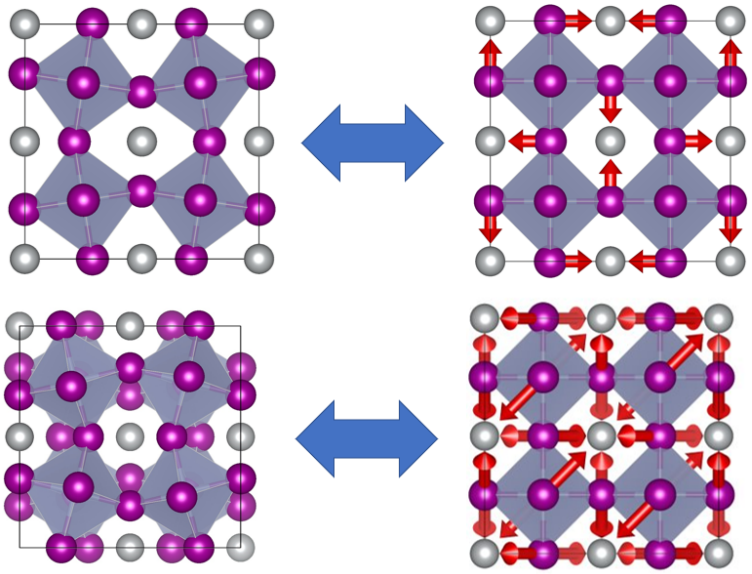
del modo al aumentar el valor de U. Por último, se examinó el comportamiento de la frecuencia de los fonones al variar el valor de U en el punto R correspondiente a las Figuras 21g) y 21h). Para el caso del ordenamiento AFM, el modo R_5^- se suaviza al aumentar el valor de U e incluso para valores de este parámetro bastante grandes como 6 eV se hace negativo en concordancia con lo comentado en la sección 4.2. El modo R_5^+ también presenta este comportamiento de suavizarse al aumentar el valor de U. Además, se puede ver que hay modos que se endurecen a medida que aumenta el valor de U o que se mantiene prácticamente constantes en el punto de alta simetría R demostrando que su acoplamiento espín-fonón es casi nulo.

En general, nuevamente se verifica que los modos M_2^+ y R_5^- son los que presentan un efecto del acoplamiento espín-fonón destacable. Además, el modo R_5^- presenta el cambio de la frecuencia $\Delta\omega$ más grande entre todos los modos de fonón en los puntos de alta simetría de la antiperovskita Mn_3NiN como se mostró en la sección 4.3. También hay que recordar que en la sección 4.3 ambos modos se suavizaban al cambiar el ordenamiento magnético, lo cual es coherente con el comportamiento observado en esta sección. Debido a la importancia de estos modos para el acoplamiento espín-fonón, es importante notar que ambos corresponden a movimientos de los átomos de manganeso que conforman el octaedro en la estructura antiperovskita.

El modo M_2^+ cuando se condensa en la estructura causa la distorsión mostrada en la Figura 22. Se puede ver que lo que ocurre es una rotación en fase de los octaedros formados por los átomos de manganeso. Dicho movimiento provoca un cambio de la distancia entre átomos de manganeso vecinos a lo largo del eje **x** y del eje **y**. Adicionalmente, en la Figura 22 se muestra la distorsión

Figura 22

Arriba: Estructura cristalina de la antiperovskita Mn_3NiN cuando el fonón con representación irreducible M_2^+ se condensa en la estructura. Abajo: Estructura cristalina de la antiperovskita Mn_3NiN cuando el fonón con representación irreducible R_5^- se condensa en la estructura. En ambos casos, se muestran los desplazamientos de los átomos correspondientes a dichos modos.



en la estructura y el movimiento del octaedro debido al modo R_5^-. El modo R_5^- implica rotaciones en antifase del octaedro Mn_6 alrededor de los tres ejes principales de la red de la antiperovskita. Dicho movimiento de los átomos de manganeso provoca un cambio de la distancia entre átomos de manganeso vecinos. Por ende, los modos que provocan una distorsión del octaedro debido a una rotación o una inclinación se acoplan de manera fuerte al magnetismo en la antiperovskita Mn_3NiN.

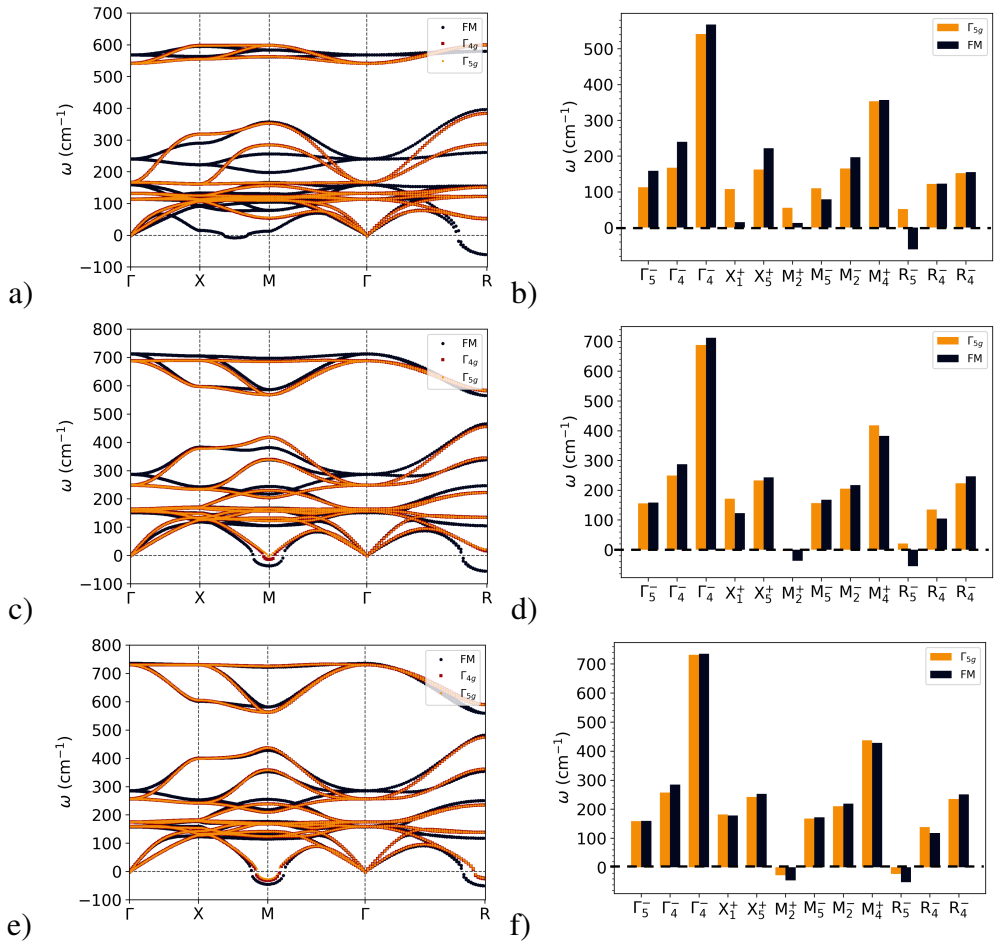
4.4.2.Efecto de la correlación sobre el cambio de la frecuencia $\Delta\omega$

En la sección 4.4.1, se pudo concluir que las frecuencias de los fonones dependen del valor del parámetro U elegido para calcular las fuerzas interatómicas del sistema. Esta dependencia lleva a pensar que el cambio de la frecuencia de los fonones $\Delta\omega$ también debe depender del valor del parámetro U. En otras palabras, tal dependencia puede dar lugar a valores de $\Delta\omega$ diferentes a medida que se cambia el valor del parámetro de correlación. Hasta el momento se ha reportado el valor de $\Delta\omega$ usando U= 2 eV. Por esta razón, en esta sección se muestra lo que ocurre con $\Delta\omega$ al tener en cuenta valores de U distintos. En la Figura 23 se muestra el comportamiento de los fonones al variar el ordenamiento magnético teniendo en cuenta diferentes valores del parámetro U. Adicionalmente, se realizaron gráficas de barras para poder observar mejor lo que ocurre con la frecuencia de los fonones al cambiar el ordenamiento magnético del sistema para cada valor del parámetro U. En la Figura 23, existe una diferencia bastante grande entre los fonones del ordenamiento FM y los fonones de los ordenamientos AFM no colineales, sin importar el valor de U usado para obtener la curva de dispersión de fonones.

Lo más importante en esta sección fue determinar los valores de $\Delta\omega$ para cada una de las curvas de dispersión de fonones mostradas anteriormente y comparar con lo observado en la sección 4.3. De esta manera, en la tabla 4 se muestra cómo se comportan los modos de fonón de la tabla 3 al variar el valor del parámetro U. El análisis de esta sección permite resaltar la importancia de determinar correctamente el valor del parámetro U, para determinar acertadamente $\Delta\omega$ mediante cálculos de primeros principios.

Figura 23

Efectos del cambio del ordenamiento magnético sobre la frecuencia de los fonones Δω para el caso de: a) y b) U=0 eV, c) y d) U=4 eV, e) y f) U=6 eV.



El comportamiento de los fonones para el caso en el cual U = 0 eV se muestra en las Figuras 23a) y 23b). Para este caso los modos en el punto Γ adquieren una frecuencia mayor al pasar de Γ_{5g} a FM en comparación con el caso de U=2 eV mostrado en la tabla 3. Además, los modos en X y los modos en M mostrados en la Figura 23b) presentan un acoplamiento más fuerte en vista de que su correspondiente $\Delta\omega$ es mayor que para el caso U = 2 eV. Incluso el modo X_1^+ se suaviza bastante al punto de casi volverse negativo como también se aprecia en la Figura 23a). Nuevamente, se puede

Tabla 4

Comparación del cambio de la frecuencia de los fonones para Mn_3NiN al usar diferentes valores del parámetro U. El cambio de la frecuencia fue calculado como $\Delta\omega=\omega_{FM}-\omega_{\Gamma_{5g}}$.

	$\Delta\omega_{U=0ev}[cm^{-1}]$	$\Delta\omega_{U=2ev}[cm^{-1}]$	$\Delta\omega_{U=4ev}[cm^{-1}]$	$\Delta\omega_{U=6ev}[cm^{-1}]$
Γ_5^-	46	14	2	1
Γ_4^-	73	56	38	28
Γ_4^-	27	31	24	4
X_1^+	-93	7	-48	-4
X_5^+	60	27	10	11
M_2^+	-42	-14	-33	-18
M_5^-	-31	11	11	4
M_2^-	32	23	12	9
M_4^+	4	-3	-36	-9
R_5^-	-113	-103	-76	-28
R_4^-	1	-7	-30	-20
R_4^-	3	35	24	16

afirmar que el modo R_5^- presenta un gran acople con el magnetismo ya que se hace negativo al voltear el ordenamiento magnético, y presenta un $\Delta\omega$ mayor que 100cm^{-1}. Además, en la tabla 4 se observa que para U = 0 eV se tienen 6 modos con cambio de la frecuencia mayor a 30cm^{-1}, que es un numero de modos bastante alto.

Para el caso en el cual U = 4 eV continúa existiendo una diferencia notable entre los fonones del ordenamiento FM y los fonones de los ordenamientos AFM no colineales. Para este caso, en la tabla 4 se tienen solo 2 modos con un cambio de la frecuencia bastante mayor a 30cm^{-1}. En la sección 4.3, los modos que presentaban los mayores valores de $\Delta\omega$ fueron el Γ_4^- y el R_5^-. Se prestó especial atención a estos modos, observando que cuando U= 4 eV, el modo Γ_4^- presenta un cambio de la frecuencia menor en comparación con el reportado en la tabla 3. Lo mismo ocurre

con el modo R_5^-, el cual se sigue suavizando en frecuencia pero ahora tiene un valor de $\Delta\omega$ menor que cuando U >4 eV. En dichos casos el valor de $\Delta\omega$ superaba los 100cm^{-1}. Por el contrario, el modo M_4^+ en la tabla 3 tiene un cambio de la frecuencia despreciable, mientras que en la tabla 4 pareciera acoplarse fuertemente al magnetismo con U=4eV ya que presenta un valor de $\Delta\omega$ bastante considerable.

Por último, para el caso de U=6 eV se obtuvieron las Figuras 23e) y 23f). En estas gráficas se evidencia que la diferencia entre los fonones del ordenamiento FM y los fonones de los ordenamientos AFM no colineales era cada vez menor. Lo que permite concluir que a medida que se empieza a aumentar el valor del parámetro U, $\Delta\omega$ empieza a disminuir. Para la gran mayoría de modos en la tabla 4 se observó esta tendencia. Además, se obtuvo que $\Delta\omega$ para cada modo al usar U=6 eV siempre fue menor que cuando se usó U=4 eV. En dicha tabla, se muestra que no hay ningún modo de fonón que tenga una diferencia de frecuencia mayor a 30cm^{-1} para el caso en el cual U = 6 eV. Esto quiere decir que entre más se sobrestime la correlación entre los electrones del sistema, menos serán los modos de fonón en los puntos de alta simetría con un acoplamiento espín-fonón considerable. Por lo tanto, los resultados de esta sección muestran que la magnitud del acoplamiento espín-fonón tiene una dependencia significativa del valor de U empleado en un cálculo de DFT + U. Dicha dependencia es particularmente fuerte para algunos de los modos clave en el acople espín-fonón de la antiperovskita. Por ende, en este estudio se ha demostrado que para determinar de forma acertada la magnitud del acoplamiento espín-fonón teóricamente, es necesario determinar correctamente el valor del parámetro U que se usará en el cálculo de primeros principios.

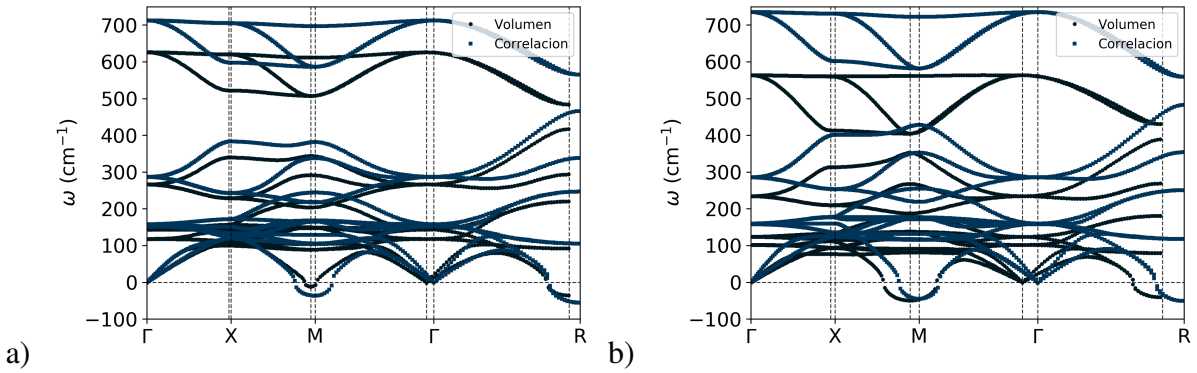
4.5. Efecto del volumen sobre los fonones

El parámetro U afecta tanto la estructura electrónica como también el volumen del sistema. Debido a esto, todos los resultados analizados hasta el momento fueron obtenidos manteniendo el volumen del sistema fijo. Sin embargo, las frecuencias de los fonones calculados teóricamente dependen en gran medida del volumen del sistema utilizado para su evaluación. Y resulta que, el volumen a su vez es susceptible a los efectos de correlación en la antiperovskita Mn_3NiN, como fue mostrado en la Figura 10. Por lo tanto, se permitió que el volumen del sistema cambiara para cada valor utilizado del parámetro U, y después se recalcularon los fonones. De esta manera, se analizó el comportamiento de la frecuencia de los fonones cuando los átomos se encontraban a diferentes distancias. El objetivo principal en esta sección fue indagar hasta qué punto el comportamiento de los fonones reportado en las secciones anteriores puede deberse al hecho de no haber optimizado la estructura usando el mismo valor del parámetro U con el que se calcularon las fuerzas interatómicas. Es decir, en esta sección se estudió la influencia del volumen del material sobre el comportamiento de los fonones. Para esto, en las Figuras 24 y 25 se compararon directamente los resultados obtenidos en esta sección con aquellos que fueron analizados anteriormente. En dichas figuras, los puntos de alta simetría no coinciden al comparar las curvas de dispersión de fonones. Esto ocurrió debido a que cada curva de dispersión de fonones fue realizada considerando un volumen distinto en el espacio real, lo que conlleva a tener tamaños distintos en el espacio recíproco.

En la Figura 24 se observa que el fonón negativo en el punto M aparece después de U=4

Figura 24

Comparación de los fonones para el caso del ordenamiento FM. La comparación se realiza entre los fonones obtenidos teniendo en cuenta los efectos del volumen y los fonones obtenidos manteniendo el volumen fijo, para: a)U=4 eV b)U=6 eV.

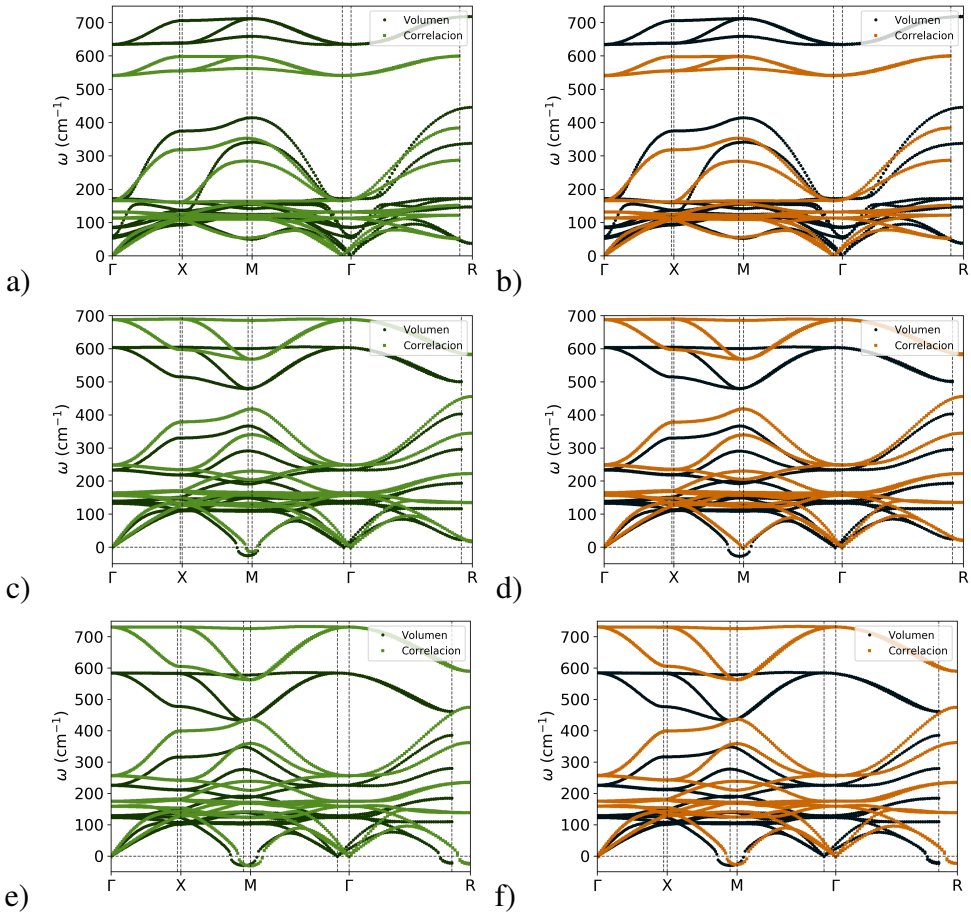


eV y para U= 6 eV prácticamente coincide en frecuencia al comparar con los resultados de las secciones anteriores. El fonón negativo en el punto R sigue apareciendo independientemente del valor de U que se utiliza, y coincide bastante en frecuencia con el valor reportado al no incluir los efectos del volumen. Adicionalmente, es importante aclarar que no se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos para el ordenamiento FM al permitir el cambio del volumen usando U=0 eV. Esto debido a que se evidencio que los resultados obtenidos se salen de la tendencia y se cree que esto puede estar asociado a un problema del volumen, para más información ver apéndice 1.

En la figura 25 al igual que en el caso del ordenamiento FM, se evidencia que las ramas de fonón de frecuencia más alta son las que presentan el cambio más marcado en frecuencia al incluir los efectos de volumen. De lo contrario, los fonones en ambos casos coinciden bastante bien. Hablando específicamente de la Figura 25, para los ordenamientos AFM no colineales se obtuvo que en el punto M y en el punto R los modos de más baja frecuencia se suavizan hasta que llega un

Figura 25

Comparación de los fonones para el caso de los ordenamientos AFM no colineales Γ_{4g} *y* Γ_{5g}. *Teniendo en cuenta: a) y b)U=0 eV, c) y d)U=4 eV, e) y f)U=6 eV*

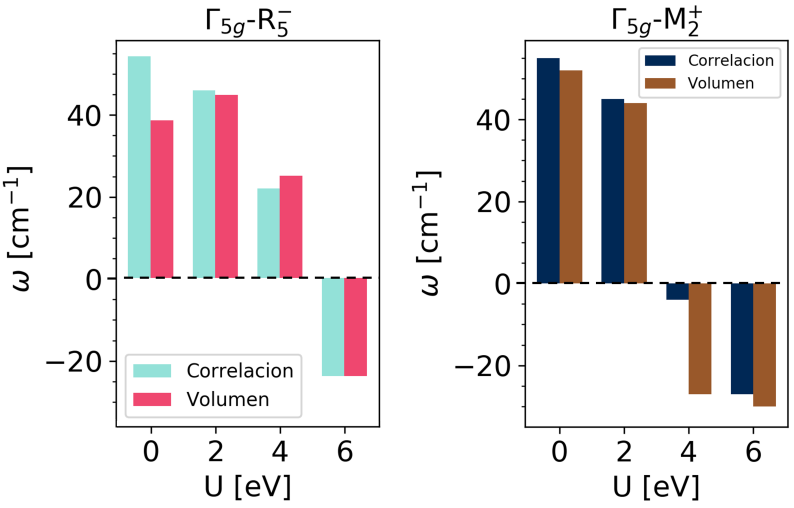


punto que se vuelven negativos a medida que se aumenta la correlación. Dichos modos coinciden con los modos M_2^+ y R_5^- que han sido discutidos en las secciones anteriores. Por lo tanto, se observó una coherencia entre estos resultados y los presentados en la sección 4.2. Esto comienza a indicar que los efectos del volumen no son tan importantes comparados con los efectos de la estructura electrónica sobre el comportamiento de las curvas de dispersión de fonones. Además, es importante resaltar que nuevamente los fonones para ambos ordenamientos antiferromagnéticos

no colineales coinciden.

Figura 26

Comparación del comportamiento de los modos de interés M_2^+ y R_5^- para el ordenamiento Γ_{5g}. La comparación se realiza entre las frecuencias obtenidas teniendo en cuenta los efectos del volumen y las frecuencias obtenidas manteniendo el volumen fijo.



Como se comentó anteriormente, los modos M_2^+ y R_5^- son los que evidencian los efectos más marcados ocasionados por el acoplamiento espín-fonón existente en la antiperovskita Mn_3NiN. Esto debido a que pasaban de tener una frecuencia positiva a negativa al aumentar la correlación. Los valores de frecuencia para estos modos de interés fueron extraídos de las curvas de dispersión de fonones y se realizó la gráfica de la Figura 26.

En la Figura 26 se puede ver que estos modos de fonón son susceptibles al cambio del volumen, por lo cual las frecuencias no coinciden exactamente al comparar ambos casos. Sin embargo, en la Figura 26, se observa que los modos M_2^+ y R_5^- siguen teniendo el mismo comportamiento sin importar si se tienen en cuenta los efectos del volumen o no. El efecto del volumen no determina

el comportamiento de los fonones, solo afecta su valor de frecuencia. Por lo tanto, se permitió que el volumen cambiara al aumentar la correlación y se obtuvieron fonones con frecuencias negativas, pero también se obtuvieron fonones con frecuencias negativas manteniendo el volumen fijo. Por ende, aunque incluir el cambio del volumen en el análisis tiene un efecto en las frecuencias, este no es determinante para estudiar el comportamiento físico del sistema. Con este resultado, se puede afirmar que la presencia de frecuencias negativas, que es una consecuencia del acoplamiento espín-fonón, está relacionada con el efecto que tiene el cambio de la correlación electrónica sobre las fuerzas entre los átomos.

4.6. Efecto del manganeso sobre el acoplamiento espín-fonón

Después de realizar el análisis concerniente al acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita Mn_3NiN, aún quedaba la duda sobre cuál era el origen del acoplamiento en esta antiperovskita. Por esta razón, en esta investigación se realizó una primera aproximación para poder responder esta pregunta. Antes de entrar en detalle es conveniente discutir un poco sobre lo que se ha investigado en las perovskitas. Aunque en las perovskitas ABO_3 no existe la frustración geométrica se ha observado que algunos materiales de esta familia exhiben un $\Delta\omega$ mayor a 100 cm^{-1}(Lee and Rabe, 2010a). Esto ha sido observado para el material $SrMnO_3$ que tiene al manganeso en el sitio B de la estructura perovskita. De la misma manera, se ha reportado un $\Delta\omega$ despreciable para otras perovskitas de metales de transición, como por ejemplo $BiFeO_3$. Además, se han realizado investigaciones en las cuales han llegado a la conclusión que el acoplamiento espín-fonón en las perovskitas de metales de transición tiene un origen electrónico ligado a los orbitales del átomo magnético que interactúan para dar lugar a las interacciones de súper intercambio(Wang et al.,

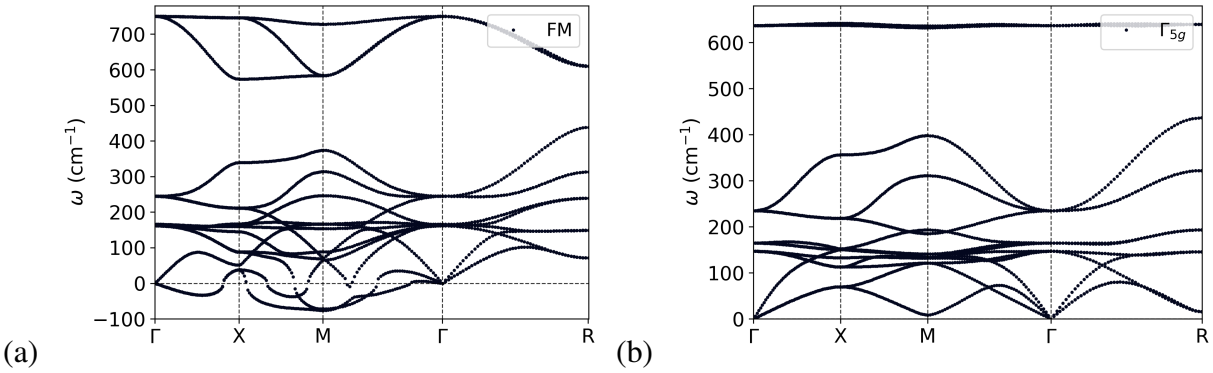
2017). Estos estudios en perovskitas hacen pensar que la naturaleza del átomo magnético en la estructura antiperovskita puede ser importante en el origen del acoplamiento espín-fonón. Para el caso de las antiperovskitas la hipótesis que se manejó fue que el acoplamiento espín-fonón podría deberse a la frustración geométrica característica de estos materiales o a la naturaleza electrónica del átomo magnéticamente activo que ocupa el sitio A en la estructura A_3BX.

Para hacer una primera aproximación a este tema se buscó un sistema antiperovskita que fuera diferente de Mn_3NiN solamente en el átomo del sitio A. Es decir, que no tuviera Mn en su estructura, para entender si el acoplamiento espín-fonón estaba ligado a la estructura electrónica de este átomo o estaba ligado a la estructura magnética frustrada del sistema. Adicionalmente, se buscó que este nuevo átomo que iba a ocupar el sitio A tuviera características parecidas al Mn. En dicha búsqueda, se encontró que la antiperovskita Fe_3NiN ha sido sintetizada experimentalmente. Para dicha antiperovskita, reportaron en la literatura un parámetro de red de 3.78Å y un estado base ferromagnético(FM) no colineal(Rochegude, 1986) (Chikazumi and Graham, 2004). Debido a que este sistema cumplía con todas las características necesarias, se procedió a estudiarlo. Lo primero que se hizo fue realizar cálculos de optimización estructural para esta antiperovskita. Cabe aclarar que se usó un valor del parámetro U igual a 2 eV. Los resultados obtenidos muestran que esta antiperovskita tiene un estado base FM no colineal con un grupo espacial romboedral 166 y un parámetro de red igual a 3.74Å. De esta manera, se considera que el proceso de relajación estructural realizado es válido porque concuerda con los datos experimentales previamente mencionados. Posteriormente se calcularon los fonones para este material teniendo en cuenta el ordenamiento FM y el ordenamiento AFM no colineal Γ_{5g}. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la

Figura 27.

Figura 27

Curva de dispersión de fonones para la antiperovskita Fe_3NiN usando U=2 eV para el ordenamiento magnético:a)FM no colineal b)AFM no colineal Γ_{5g}.



A primera vista pareciera que los resultados de la Figura 27 pueden ser algo contradictorios debido a que los fonones para el ordenamiento FM dan inestables a pesar de que se encontró que es el estado base del sistema. Sin embargo, como ya se sabe DFT realiza cálculos a temperatura igual a 0°k. Mientras tanto, los experimentos no se realizan típicamente a esa temperatura sino a temperatura ambiente. Entonces puede suceder que exista una transición de fase a baja temperatura en Fe_3NiN que los experimentos no están reportando pero que los cálculos realizados a través de métodos de primeros principios están prediciendo. Esta puede ser una de las razones por las cuales los fonones dan inestables en el estado base FM. Es decir, que puede que el material tenga una simetría dada por el grupo espacial 166 y sea FM a temperatura ambiente pero el cálculo se realizó a temperatura de 0°k y por eso los fonones dan inestables. A pesar de esto, de los experimentos se sabe que esa fase es estable y que existe. Esto quiere decir que a temperatura ambiente el modo

negativo de la Figura 27a) debe ser estable como lo sugieren los reportes experimentales y por eso no se considera su $\Delta\omega$ en este análisis. Cabe aclarar que dicho modo que se hace negativo en el punto M de la curva de dispersión de fonones para el ordenamiento FM no es el M_2^+.

Por otra parte, en la figura 27 se observa que al pasar del ordenamiento FM a AFM para Fe_3NiN el fonón en el punto R que corresponde al modo R_5^- se baja en frecuencia pero sigue siendo estable. Desde el punto de vista de acople espín-fonón esto quiere decir que, si se cambia el ion del sitio A, el fonón en el punto R no se involucra fuertemente en el acople. Extrayendo los valores numéricos se observa que la frecuencia de este fonón en el ordenamiento FM es 71 cm^{-1} mientras que en el estado AFM es 16 cm^{-1}, lo que quiere decir que se tiene un cambio de la frecuencia $\Delta\omega$ de 55 cm^{-1}. Además, el modo M_2^+ también baja en frecuencia al pasar de FM a AFM pero tampoco se hace negativo. Sacando los valores numéricos se observa que la frecuencia de este fonón en el ordenamiento FM es 88 cm^{-1} mientras que en el estado AFM es 9 cm^{-1}, lo que quiere decir que se tiene un cambio de la frecuencia $\Delta\omega$ de 79 cm^{-1}. Este modo es el modo de más baja frecuencia en el punto M para la curva de dispersión de fonones del ordenamiento Γ_{5g} mostrada en la Figura 27b).

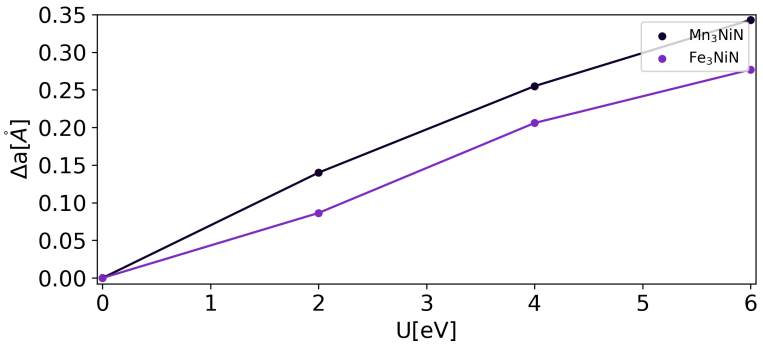
En la antiperovskita basada en Mn el modo R_5^- pasa de ser positivo a negativo con un $\Delta\omega$ bastante grande. Mientras que para la antiperovskita basada en Fe el cambio de R_5^- es más pequeño y el fonón sigue siendo estable al cambiar el ordenamiento magnético. Para el modo M_2^+, $\Delta\omega$ también es menor a 100 cm^{-1}. Es decir, es menor al mayor $\Delta\omega$ obtenido para antiperovskita basada en Mn. Por lo tanto, para Fe_3NiN unos fonones se suavizan al variar el ordenamiento magnético por lo que se puede decir que este sistema presenta acoplamiento espín-fonón. Sin embargo, cuando se

comparan estos resultados con los obtenidos para la antiperovskita de Mn, se ve que el acople en esta última es mucho más fuerte.

Por otra parte, se hicieron optimizaciones estructurales para Fe_3NiN con diferentes valores de U teniendo en cuenta el ordenamiento Γ_{5g}. Esto se hizo con el objetivo de observar que tanto se expande el sistema Fe_3NiN al optimizar la estructura a medida que se aumenta la correlación. Debido a que el U está ligado a la estructura electrónica del átomo en el sitio A de la antiperovskita, se indagó para cual antiperovskita se presenta un efecto de la expansión de volumen mayor. Por ende, se comparó la evolución del parámetro de red de Fe_3NiN al variar el valor de U con la evolución del parámetro de red de Mn_3NiN al aumentar el valor de U.

Figura 28

Efectos del cambio del volumen sobre la frecuencia de los fonones para el caso del ordenamiento Γ_{5g}.



En la Figura 28 se graficó la diferencia relativa entre los valores del parámetro de red tomando como referencia el caso U=0 eV para ambas antiperovskitas. Se puede observar que ambos sistemas se expanden al aumentar el valor de U. Sin embargo, se evidenció que la antiperovskita

basada en Mn tiene un cambio más abrupto en comparación con la basada en Fe. Por lo tanto, para la antiperovskita basada en Fe se observó que los efectos del acoplamiento espín-fonón son débiles, pero no son despreciables ni inexistentes. De manera general, se observó que al tener Mn en el sitio A de la antiperovskita, los efectos del acoplamiento espín-fonón son más notorios. A pesar de esto, al cambiar el Mn por otro átomo magnéticamente activo el acoplamiento espín-fonón no desparece. Por ende, los resultados permiten concluir que la naturaleza del átomo en el sitio A es importante, pero no es el único mecanismo que da origen al acoplamiento espín-fonón en las antiperovskitas magnéticas.

En la literatura se ha reportado la importancia de la naturaleza del manganeso para el acoplamiento espín-fonón en perovskitas de metales de transición. Los estudios en perovskitas $SrMO_3$ han probado que cuando el catión del sitio M es ocupado por manganeso se obtiene un acoplamiento espín-fonón mayor. Esto evidenciado en un $\Delta\omega$ mayor en comparación al caso en el cual el sitio M es hierro. De manera específica, Lee et al.(Lee and Rabe, 2010b) han reportado que el modo Slater para la perovskita $SrMnO_3$ tiene un $\Delta\omega$ de más de 200 cm^{-1}, mientras que para la perovskita $SrFeO_3$ es del orden de 20 cm^{-1}. Esto lo que demuestra es que en las perovskitas, al reemplazar el catión del sitio M de manganeso a hierro, el acoplamiento espín-fonón se debilita enormemente. Por otra parte, en esta investigación se observó que cuando se tiene Mn en el sitio A de la antiperovskita el acople es más fuerte. Sin embargo, el acople cuando se tiene Fe no es para nada despreciable a diferencia de lo que se ha observado en perovskitas. Debido a que una gran diferencia entre las perovskitas y antiperovskitas magnéticas es que en las últimas se observa frustración

magnética, se cree que esta frustración que surge por la naturaleza de la estructura antiperovskita aporta al acoplamiento espín-fonón. La estructura electrónica del manganeso es importante, pero en el caso de la antiperovskita de hierro la frustración juega un papel crucial. Estos resultados permiten pensar que el acoplamiento espín-fonón en las antiperovskitas magnéticas se debe a un efecto mixto, en lugar de a un efecto solo vinculado con la estructura electrónica del átomo del sitio A. Por lo tanto, lo que podría dar origen al acoplamiento espín-fonón en las antiperovskitas base manganeso es un efecto cooperativo entre la frustración magnética y la estructura electrónica del Mn.

5. Conclusiones

En esta tesis se exploraron varios aspectos relacionados con el acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita Mn_3NiN, para lo cual se emplearon cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad. Las principales conclusiones de esta investigación fueron:

- El estado base de la antiperovskita Mn_3NiN es cúbico con una pequeña desviación hacia una estructura romboedral, la cual se puede obtener teóricamente al reducir la tolerancia en los parámetros estructurales que definen la celda. En cuanto al ordenamiento magnético del estado base, se verificó que es AFM no colineal compuesto por los ordenamientos Γ_{4g} y Γ_{5g}. El parámetro de red y las posiciones de los átomos son idénticos cuando se realiza la optimización para cada uno de estos ordenamientos AFM por separado. Esta equivalencia también se observó en las curvas de dispersión de fonones obtenidos para estos dos ordenamientos.

- Las curvas de dispersión de fonones obtenidas en esta investigación son coherentes ya que

confirman la estabilidad dinámica del sistema en el estado base magnético, y muestran la susceptibilidad de la frecuencia de los fonones al cambio del ordenamiento magnético y a la correlación electrónica. Además, el análisis de la correlación electrónica realizado en la sección 4.2 permitió confirmar la existencia del acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita Mn_3NiN desde el punto de vista teórico.

- La correlación entre los electrones del sistema es extremadamente importante para estudiar la física de la antiperovskita Mn_3NiN. A lo largo de la investigación, se verificó que el material es un sistema altamente correlacionado en el cual la correlación tiene influencia sobre todos los parámetros físicos. Por ejemplo, la correlación tiene efectos sobre el volumen del sistema, sobre los valores de los momentos magnéticos de los átomos de manganeso, sobre la energía de los diferentes estados magnéticos, sobre la estabilidad dinámica del sistema en el estado base y sobre el cambio de la frecuencia $\Delta\omega$ de los fonones. Por tanto, con el fin de lograr cálculos de primeros principios que reproduzcan de una manera precisa la física de las antiperovskitas basadas en manganeso, es necesario realizar un análisis teniendo en cuenta los efectos de correlación. En dicho análisis es necesario estimar de manera adecuada la correlación en el sistema.

- El cambio de la frecuencia $\Delta\omega$ de los modos de fonón depende del punto de alta simetría de la zona de Brillouin que se analice. Los modos de fonón en el punto Γ se endurecen al pasar de los estados AFM no colineales al estado FM demostrando que no se condensan fonones polares en la estructura. En el punto X se encontró que las frecuencias de los modos de fonón

no se ven muy alteradas por el magnetismo. Por otra parte, los modos con representación irreducible M_2^+ y R_5^- son los modos más determinantes para el acoplamiento espín-fonón, ya que se suavizan significativamente al cambiar las interacciones magnéticas e incluso pasan a tener valores de frecuencia negativa. Además, el modo R_5^- presenta el $\Delta\omega$ más grande con un valor de 103 cm^{-1}. Estos modos de fonón consisten en movimientos del octaedro formado por los átomos de manganeso. Por lo tanto, los modos de fonón que con gran acoplamiento espín-fonón tienen asociados únicamente desplazamientos de los átomos que componen el octaedro en la estructura antiperovskita. Esto demuestra la importancia del octaedro Mn_6N en las propiedades magnetoestructurales del compuesto Mn_3NiN.

- Se estudiaron los efectos del cambio del volumen del sistema sobre el comportamiento de las curvas de dispersión de fonones. A partir de esto, se obtuvieron cambios en los valores de las frecuencias sobre todo en las ramas de frecuencia más alta en las curvas de dispersión de fonones. Sin embargo, este cambio no afectó significativamente el comportamiento de los fonones obtenido inicialmente al despreciar los efectos del volumen. Esto permitió concluir que el comportamiento de los fonones no depende significativamente del volumen del sistema. Por lo tanto, la presencia de frecuencias de fonones negativas estuvo relacionada con el cambio en la correlación electrónica, el cual tiene un efecto directo sobre las fuerzas entre los átomos.

- El acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita Mn_3NiN tiene su origen en un efecto mixto entre la estructura electrónica del manganeso y la frustración geométrica propia del com-

puesto. La importancia de la frustración en el acople espín-fonón fue sugerida dado que los efectos en la antiperovskita Fe_3NiN fueron menores, pero no despreciables, en comparación con los resultados para la antiperovskita Mn_3NiN. Esto se considera coherente ya que para las perovskitas que no presentan frustración magnética, al reemplazar manganeso por hierro el acoplamiento espín-fonón prácticamente se vuelve despreciable. Concretamente, en Fe_3NiN se observó que los modos de fonón que involucran rotaciones del octaedro no eran negativos al cambiar el ordenamiento magnético. Además, presentaban un $\Delta\omega$ menor que el obtenido en la antiperovskita Mn_3NiN. También se observó que la expansión del volumen al aumentar la correlación fue menor en el sistema que estaba basado en hierro.

- Finalmente, es importante resaltar que los resultados logrados en este proyecto fueron presentados en el congreso 2021 MRS Spring Meeting con la ponencia theoretical investigation of the spin-phonon coupling in the antiperovskite Mn_3NiN. Adicionalmente, al momento de entrega de la tesis, se está preparando el manuscrito del artículo titulado exploration of the spin-phonon coupling in the antiperovskite Mn_3NiN from first-principles, a ser sometido a la revista Physical Review Materials de la American Physical Society (APS).

Referencias Bibliográficas

Arroyo-de Dompablo, M., Morales-García, A., and Taravillo, M. (2011). Dft+ u calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of tio2 polymorphs. *The Journal of chemical physics*, 135(5):054503.

Arul, N. S. and Nithya, V. D. (2020). *Revolution of Perovskite*. Springer.

Asano, K., Koyama, K., and Takenaka, K. (2008). Magnetostriction in Mn_3CuN. *Applied Physics Letters*, 92(16):161909.

Bartlett, B. M. and Nocera, D. G. (2005). Long-range magnetic ordering in iron jarosites prepared by redox-based hydrothermal methods. *Journal of the American Chemical Society*, 127(25):8985–8993.

Bhattacharjee, S., Bousquet, E., and Ghosez, P. (2009). Engineering multiferroism in camno 3. *Physical review letters*, 102(11):117602.

Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953.

Blundell, S. (2003). Magnetism in condensed matter.

Boldrin, D. et al. (2018a). Giant piezomagnetism in Mn_3NiN. *ACS applied materials & interfaces*, 10(18863–18868):22.

Boldrin, D., Johnson, F., Thompson, R., Mihai, A. P., Zou, B., Zemen, J., Griffiths, J., Gubeljak,

P., Ormandy, K. L., Manuel, P., et al. (2019). The biaxial strain dependence of magnetic order in spin frustrated Mn_3NiN thin films. *Advanced Functional Materials*, 29(40):1902502.

Boldrin, D., Mendive-Tapia, E., Zemen, J., Staunton, J. B., Hansen, T., Aznar, A., Tamarit, J.-L., Barrio, M., Lloveras, P., Kim, J., et al. (2018b). Multisite exchange-enhanced barocaloric response in mn 3 nin. *Physical Review X*, 8(4):041035.

Charles, N. and Rondinelli, J. M. (2016). Assessing exchange-correlation functional performance for structure and property predictions of oxyfluoride compounds from first principles. *Physical review B*, 94(17):174108.

Chikazumi, S. and Graham, C. D. (2004). *Physics of Ferromagnetism 2e*. Oxford University Press on Demand.

Diep, H. et al. (2013). *Frustrated spin systems.* World Scientific.

Dove, M. T. (2003). *Structure and dynamics: an atomic view of materials*, volume 1. Oxford University Press.

Evans, J. O. (1999). Negative thermal expansion materials. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (19):3317–3326.

Fan, Z., Sun, K., and Wang, J. (2015). Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37):18809–18828.

Fennie, C. J. and Rabe, K. M. (2006). Magnetic and electric phase control in epitaxial $eutio_3$ from first principles. *Physical review letters*, 97(26):267602.

Fruchart, D., Bertaut, E., Madar, R., Lorthioir, G., and Fruchart, R. (1971). Structure magnetique et rotation de spin de mn3nin. *Solid State Communications*, 9:1793.

Fruchart, D. and F. Bertaut, E. (1978). Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese. *Journal of the physical society of Japan*, 44(3):781.

Furche, F. and Perdew, J. P. (2006). The performance of semilocal and hybrid density functionals in 3 d transition-metal chemistry. *The Journal of chemical physics*, 124(4):044103.

Gomonaj, E. V. (1989). Magnetostriction and piezomagnetism of noncollinear antiferromagnet mn_3nin. *Phase Transitions*, 18(1-2):93–101.

Griffin, S. M. and Spaldin, N. A. (2017). A density functional theory study of the influence of exchange-correlation functionals on the properties of feas. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(21):215604.

Gurung, G., Shao, D.-F., Paudel, T. R., and Tsymbal, E. Y. (2019). Anomalous hall conductivity of noncollinear magnetic antiperovskites. *Physical Review Materials*, 3(4):044409.

He, L., Liu, F., Hautier, G., Oliveira, M. J., Marques, M. A., Vila, F. D., Rehr, J., Rignanese, G.-M., and Zhou, A. (2014). Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations. *Physical Review B*, 89(6):064305.

Himmetoglu, B., Floris, A., De Gironcoli, S., and Cococcioni, M. (2014). Hubbard-corrected dft energy functionals: The lda+ u description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 114(1):14–49.

Hobbs, D., Kresse, G., and Hafner, J. (2000). Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 62(17):11556.

Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864.

Hong, J., Stroppa, A., Íniguez, J., Picozzi, S., and Vanderbilt, D. (2012). Spin-phonon coupling effects in transition-metal perovskites: A dft+ u and hybrid-functional study. *Physical Review B*, 85(5):054417.

Jha, P. K., Gupta, S. D., and Gupta, S. K. (2012). Puzzling phonon dispersion curves and vibrational mode instability in superconducting $MgCNi_3$. *AIP Advances*, 2(2):022120.

Jones, R. O. (2015). Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of modern physics*, 87(3):897.

Kaxiras, E. et al. (2003). *Atomic and electronic structure of solids.* Cambridge University Press.

Kodama, K., Iikubo, S., Takenaka, K., Takigawa, M., Takagi, H., and Shamoto, S. (2010). Gradual development of antiferromagnetic moment in the giant negative thermal expansion material $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN(x\sim0.5)$. *Physical Review B*, 81(22):224419.

Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133.

Kresse, G., Furthmüller, J., and Hafner, J. (1995). Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite. *EPL (Europhysics Letters)*, 32(9):729.

Kresse, G. and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758.

Krivovichev, S. V. (2008). Minerals with antiperovskite structure: a review. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 223(01-02):109–113.

Lee, J. H. and Rabe, K. M. (2010a). Epitaxial-strain-induced multiferroicity in srmno 3 from first principles. *Physical review letters*, 104(20):207204.

Lee, J. H. and Rabe, K. M. (2010b). Large spin-phonon coupling and magnetically induced phonon anisotropy in $SrMO_3$ perovskites (m= V, Cr, Mn, Fe, Co). *Physical Review B*, 84(10):104440.

Liechtenstein, A., Anisimov, V. I., and Zaanen, J. (1995). Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Physical review B*, 52(8):R5467.

Lukashev, P., Sabirianov, R. F., and Belashchenko, K. (2008). Theory of the piezomagnetic effect in Mn-based antiperovskites. *Physical Review B*, 78(18):184414.

Martin, R. M. (2020). *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press.

Mellan, T. A., Cora, F., Grau-Crespo, R., and Ismail-Beigi, S. (2015). Importance of anisotropic coulomb interaction in lamno_3. *Physical Review B*, 92(8):085151.

Mochizuki, M., Furukawa, N., and Nagaosa, N. (2011). Theory of spin-phonon coupling in multiferroic manganese perovskites $RMnO_3$. *Physical Review B*, 84(14):144409.

Momma, K. and Izumi, F. (2011). Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6):1272–1276.

Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188.

Mungale, A. and Priolkar, K. (2019). Packing fraction related distortion of mn_6c octahedra and its effect on the first order magnetic transition in mn based antiperovskites. *Journal of Applied Physics*, 126(24):243905.

Nagaev, E. L. (2001). Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors. *Physics Reports*, 346(6):387–531.

Orobengoa, D., Capillas, C., Aroyo, M. I., and Perez-Mato, J. M. (2009). Amplimodes: symmetry-mode analysis on the bilbao crystallographic server. *Journal of Applied Crystallography*, 42(5):820.

Parlinski, K., Li, Z., and Kawazoe, Y. (1997). First-principles determination of the soft mode in cubic zro 2. *Physical Review Letters*, 78(21):4063.

Peng, T., Bo-Sen, W., and Yu-Ping, S. (2013). Mn-based antiperovskite functional materials: Review of research. *Chinese Physics B*, 22(6):067501.

Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865.

Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., and Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13):136406.

Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23):13244.

Qin, P.-X., Yan, H., Wang, X.-N., Feng, Z.-X., Guo, H.-X., Zhou, X.-R., Wu, H.-J., Zhang, X., Chen, H.-Y., Liu, Z.-Q., et al. (2020). Noncollinear spintronics and electric-field control: a review. *Rare Metals*, 39:95.

Ramesh, R. and Spaldin, N. A. (2010). Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, pages 20–28.

Ramirez, A. (1994). Strongly geometrically frustrated magnets. *Annual Review of Materials Science*, 24(1):453–480.

Rochegude, P. (1986). Métastabilité et équilibre de solutions solides à l'azote étudiés par spectrométrie Moessbauer.

Röhm, H., Leonhard, T., Schulz, A. D., Wagner, S., Hoffmann, M. J., and Colsmann, A. (2019). Ferroelectric properties of perovskite thin films and their implications for solar energy conversion. *Advanced Materials*, 31(26):1806661.

Schütt, O., Pavone, P., Windl, W., Karch, K., and Strauch, D. (1994). Ab initio lattice dynamics and charge fluctuations in alkaline-earth oxides. *Physical Review B*, 50(6):3746.

Shi, K., Sun, Y., Colin, C. V., Wang, L., Yan, J., Deng, S., Lu, H., Zhao, W., Kazunari, Y., Bordet, P., et al. (2018). Investigation of the spin-lattice coupling in $Mn_3Ga_{1-x}SN_xN$ antiperovskites. *Physical Review B*, 97(5):054110.

Sholl, D. and Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.

Simon, S. H. (2013). *The Oxford solid state basics*. OUP Oxford.

Song, X., Sun, Z., Huang, Q., Rettenmayr, M., Liu, X., Seyring, M., Li, G., Rao, G., and Yin, F. (2011). Adjustable zero thermal expansion in antiperovskite manganese nitride. *Advanced Materials*, 23(4690–4694):40.

Stokes, H. T. and Hatch, D. M. (2005). Findsym: program for identifying the space-group symmetry of a crystal. *Journal of Applied Crystallography*, 38(1):237.

Sun, Y., Wang, C., Chu, L., Wen, Y., Nie, M., and Liu, F. (2010). Low temperature coefficient of resistivity induced by magnetic transition and lattice contraction in Mn_3NiN compound. *Scripta Materialia*, 62(9):686–689.

Sushkov, A., Aguilar, R. V., Park, S., Cheong, S.-W., and Drew, H. (2007). Electromagnons in multiferroic ymn_2o_5 and $tbmn_2o_5$. *Physical review letters*, 98(2):027202.

Tahara, D., Motome, Y., and Imada, M. (2007). Antiferromagnetic ising model on inverse perovskite lattice. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(1):013708–013708.

Takenaka, K., Ichigo, M., Hamada, T., Ozawa, A., Shibayama, T., Inagaki, T., and Asano, K. (2014). Magnetovolume effects in manganese nitrides with antiperovskite structure. *Science and technology of advanced materials*, 15(1):015009.

Togo, A. and Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108:1–5.

Tran, F., Stelzl, J., and Blaha, P. (2016). Rungs 1 to 4 of dft jacob's ladder: Extensive test on the lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy of solids. *The Journal of chemical physics*, 144(20):204120.

Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11):7892.

Wang, H., He, L., Jiang, H., Steele, C., and Wu, X. (2017). Electronic origin of the spin-phonon coupling effect in transition-metal perovskites. *Physical Review B*, 96(7):075121.

Wang, Y., Zhang, H., Zhu, J., Lü, X., Li, S., Zou, R., and Zhao, Y. (2019). Antiperovskites with exceptional functionalities. *Advanced Materials*, 32(1905007):1–17.

Wojdeł, J. C. and Íñiguez, J. (2010). Ab initio indications for giant magnetoelectric effects driven by structural softness. *Physical review letters*, 105(3):037208.

Wu, M., Wang, C., Sun, Y., Chu, L., Yan, J., Chen, D., Huang, Q., and Lynn, J. W. (2013). Magnetic structure and lattice contraction in Mn_3NiN. *Journal of Applied Physics*, 114(12):123902.

Zemen, J., Mendive-Tapia, E., Gercsi, Z., Banerjee, R., Staunton, J., and Sandeman, K. (2017). Frustrated magnetism and caloric effects in mn-based antiperovskite nitrides: Ab initio theory. *Physical Review B*, 95(18):184438.

Zhang, G.-X., Reilly, A. M., Tkatchenko, A., and Scheffler, M. (2018). Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids. *New Journal of Physics*, 20(6):063020.

Zhou, X., Hanke, J.-P., Feng, W., Blügel, S., Mokrousov, Y., and Yao, Y. (2020). Giant anomalous nernst effect in noncollinear antiferromagnetic mn-based antiperovskite nitrides. *Physical Review Materials*, 4(2):024408.

Apéndices

Apéndice A. Influencia del volumen en los cálculos de primeros principios

Dado que no se pudo obtener el dato del parámetro de red usando LDA con U=0 eV, se realizó una interpolación teniendo en cuenta el comportamiento no lineal de los datos de la Figura 10 por medio de una función de orden mayor a 2. Cabe resaltar que a partir de los cálculos de primeros principios se obtuvo un parámetro de red de 3.65 Å, el cual está bastante cercano al valor interpolado. Sin embargo, este resultado no fue tenido en cuenta debido a que el cálculo de donde se obtuvo no converge a ninguno de los ordenamientos magnéticos trabajados en esta investigación. El estado al cual convergen los cálculos usando el funcional de intercambio-correlación LDA y U=0 eV es un estado no magnético. En este anexo se pretendió comentar las posibles razones por las cuales el sistema no converge al estado magnético correcto. Para el caso de esta investigación se cree que este problema se puede explicar a partir de la expansión térmica negativa y los efectos de magnetovolumen presentes en Mn_3NiN. En este compuesto, cuando se pasa la transición magnética el sistema se expande. Por lo tanto, el estado no magnético del material tiene un volumen más pequeño que los estados ordenados magnéticamente que están a temperatura menor que la temperatura de transición. Cuando el cálculo converge a un volumen pequeño, el sistema está representando el estado a temperatura ambiente en el cual el sistema se encuentra frustrado. Además, como afirman Takenaka et al. (2014), una explicación general del NTE causado por el efecto del magnetovolumen es que un volumen mayor favorece la aparición de un momento magnético en un metal. Por lo tanto, debido a los fenómenos relacionados al volumen que presenta Mn_3NiN se

puede decir que un volumen pequeño no favorece la aparición de un momento magnético en el material. Por ende, el sistema no resuelve su estructura magnética cuando encuentra unas posiciones de mínima energía con un volumen demasiado pequeño.

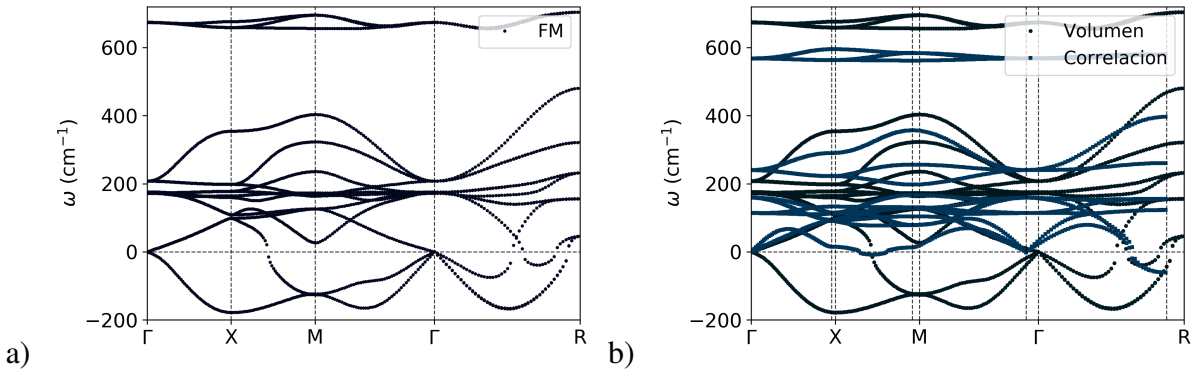
Se cree que este problema se presenta con el funcional LDA ya que este subestima el volumen, y por tanto al usarlo es más probable obtener un volumen pequeño. A pesar de esto, al incluir el parámetro U se obtuvo que el sistema convergía al estado magnético esperado. Esta es una situación reportada para otros compuestos en la literatura. A los cuales, no se les puede determinar su estado base magnético si no se incluye el parámetro U. Mellan et al. (2015) reportaron que para la perovskita $LaMnO_3$ solo es posible determinar el ordenamiento magnético del estado base si se incluye el parámetro U en los cálculos. De lo contrario, los resultados obtenidos no convergen al estado base que se espera en el material. Esto demuestra que dependiendo cual sea la aproximación para el funcional de intercambio-correlación y el parámetro U se pueden obtener resultados acertados o resultados que no pueden ser incluidos porque no son coherentes.

En el transcurso de la investigación también se encontraron problemas para calcular la curva de dispersión de fonones para el ordenamiento magnético FM usando el funcional PBEsol y la estructura optimizada con U=0 eV. Para este caso se obtuvo un estado metaestable que brincaba entre mínimos y no convergía con precisión al ordenamiento magnético FM que se esperaba. Esto debido a que el estado FM no es estable en Mn_3NiN, lo cual quiere decir que el sistema puede sufrir transiciones de fase estructurales cuando tiene este ordenamiento magnético. Además, como ya se comentó, cuando el volumen del sistema esta subestimado con respecto al experimental

es probable tener problemas con la convergencia del sistema magnético. Estos problemas se ven reflejados en la curva de dispersión de fonones que se presenta en la Figura 29. Por otra parte, si el cálculo de fonones se realiza con un volumen cercano al experimental, se obtiene un resultado coherente, aunque no se use el parámetro U en el cálculo de las fuerzas. Un análisis más a fondo del porque el método usado en la investigación presenta estos inconvenientes se sale del marco de este estudio.

Figura 29

a)Curva de dispersión de fonones para la antiperovskita Mn_3NiN usando U=0[eV] para el ordenamiento magnético FM. b)Comparación de las curvas de dispersión de fonones obtenidos usando diferentes volúmenes de la supercelda para la antiperovskita Mn_3NiN y usando U=0[eV] para calcular las fuerzas desde el puntos de vista interatómico.



Se puede observar en la Figura 29b) que las curvas de dispersión de fonones comparadas son muy diferentes. Los modos de fonón con frecuencia negativa no coinciden. Se evidencian más ramas de fonón con frecuencias negativas para el caso en el cual se usa el volumen obtenido con U=0[eV]. De manera general, el cálculo de los fonones de la Figura 29a) se sale de la tendencia obtenida en las demás dispersiones de fonones, y por ende se considera que no es correcto.