

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS EN LA NUEVA ANTIPEROVSKITA
 V_3AuN CON ANTIFERROMAGNETISMO NO COLINEAL

JHONATAN MACKALISTER DURAN PINILLA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE FÍSICA
FÍSICA COMPUTACIONAL EN MATERIA CONDENSADA
BUCARAMANGA

2022

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS EN LA NUEVA ANTIPEROVSKITA
 V_3AuN CON ANTIFERROMAGNETISMO NO COLINEAL

JHONATAN MACKALISTER DURAN PINILLA

Trabajo de Grado para optar al título de
Físico

Director

Andrés Camilo García Castro

Doctorado en Física

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE FÍSICA
FÍSICA COMPUTACIONAL EN MATERIA CONDENSADA
BUCARAMANGA
2022

A

Mi madre Betty, que en su ausencia siempre me acompañaron sus charlas y consejos

Mi madre Claudia y padre Ruberth

Mis hermanos Ruberth y Anderson

AGRADECIMIENTOS

No dejes que termine el día sin haber crecido un poco, sin haber sido feliz, sin haber aumentado tus sueños. No te dejes vencer por el desaliento. No permitas que nadie te quite el derecho a expresarte, que es casi un deber. No abandones las ansias de hacer de tu vida algo extraordinario. No dejes de creer que las palabras y las poesías sí pueden cambiar el mundo. Pase lo que pase nuestra esencia está intacta. Somos seres llenos de pasión. La vida es desierto y oasis. Nos derriba, nos lastima, nos enseña, nos convierte en protagonistas de nuestra propia historia. Aunque el viento sople en contra, la poderosa obra continúa: Tu puedes aportar una estrofa.

—Walt Whitman

En busca de mi camino me vi envuelto en este enriquecedor momento, debido a esto agradezco a todo lo que me permitió estar presente en él.

Seguido a esto quiero agradecer a mis madres Betty y Claudia por el apoyo incondicional

toda mi vida, por su amor y paciencia, por levantarme cada vez que caía, en especial en estos últimos 6 años de pregrado. A su vez agradezco a mi padre, por su preocupación y apoyo, a mis hermanos por la comprensión y los consejos.

Especial agradecimiento a Maria Paula Sarmiento Castilla, por mostrarme la cara del verdadero amor, por su apoyo incondicional durante todo este proceso, por sus innumerables charlas donde aprendí a ver y sentir el mundo más humanamente.

Agradezco al profesor Andrés Camilo García Castro por las enseñanzas y las oportunidades brindadas durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

Agradezco enormemente a mis compañeros con los cuales compartí lado a lado durante la carrera en los mejores y peores momentos, los cuales se convirtieron después en mis compañeros de investigación, en donde compartíamos increíbles charlas con café y pan, tratando de entender la complejidad del universo y la vida, fueron momentos muy especiales que conservaré en una parte muy especial el resto de mi vida, gracias por todo Juan Alejandro Pinto Castro, Juan Sebastian Gelves y Luis Gabriel Mesa Suárez. ¡Fue todo un placer!

A Jhon Niño por mostrarme el verdadero esfuerzo por lo que deseas y como todos hablamos diferentes idiomas pero expresamos las mismas ideas.

Last but not least, I wanna thank me. I wanna thank me for believing in me. I wanna thank me for doing all this hard work. I wanna thank me for having no days off. I wanna thank me for always being a giver and try to give more than I receive. I wanna thank me for try to do more right than wrong. I wanna thank me for just being me at all times.

Snoop Dogg.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. Marco teórico	26
1.1. Problema de muchos cuerpos cuántico	26
1.2. Teoría funcional de la densidad	29
1.2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn	29
1.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	31
1.2.3. Funcionales y Energía de Intercambio-Correlación	33
1.2.4. Sistemas con correlaciones fuertes	34
1.3. Sistemas Magnéticos en DFT	36
1.3.1. Polarización del Espín en DFT	36
1.3.2. Incluyendo efectos relativistas	37
1.4. Implementación computacional de DFT	39
1.4.1. Cálculos auto consistentes	39
1.4.2. Teorema de Helman-Feynman	41
1.4.3. Optimización estructural	42
1.5. Familia V_3BN	44
1.6. Antiperovskita V_3AuN	46
1.7. Antiferromagnetismo no colineal	47
2. Entendimiento de la estructura cristalina de la antiperovskita antiferromagnética V_3AuN	55
2.1. Detalles computacionales	55
2.2. Parámetros de convergencia	56

2.2.1. Energía de corte:	57
2.2.2. Malla de puntos k :	58
2.3. Relación con sus antecedentes: V_3AuN	59
2.4. Análisis de la posible estructura anti-postperovskita	62
2.5. Estabilidad del ordenamiento magnético	64
2.6. Estabilidad Dinámica: Análisis de fonones	69
3. Detalles de la estructura electrónica de V_3AuN	72
3.1. Detalles computacionales	72
3.2. Estructura de bandas electrónicas	72
3.3. Densidad de estados electrónicos (DOS)	78
4. Conclusiones y perspectivas	82
BIBLIOGRAFÍA	83
ANEXOS	97

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructuras en su fase de alta simetría cúbica $Pm\bar{3}m$. Izquierda: Estructura perovskita ABX_3 . Derecha: Estructura antiperovskita A_3BX	21
Figura 2. Diagrama de flujo del cálculo auto-consistente para las ecuaciones de Kohn-Sham en DFT.	40
Figura 3. Diagrama de flujo del cálculo de relajación estructural en DFT.	44
Figura 4. Esquemas de las estructuras anti-post-perovskitas V_3BN ($B = P$ y As) vistas a lo largo de las direcciones a y c . Las líneas negras indican la celda unitaria. Figura tomada y modificada de ¹ con el software VESTA ² .	45
Figura 5. Celda unitaria de V_3AuN con estructura tipo Anti-perovskita. En rojo, amarillo y azul se muestran los átomos de Vanadio, Oro y Nitrógeno, respectivamente. Figura realizada con el software VESTA ³ .	47
Figura 6. Esquema de los fenómenos y estructuras físicas en texturas de espín quiral y no colinear coplanar. Imagen tomada de Qin(2020) ⁴	48

¹ B. S. Wang et al. "High-pressure effects in anti-post-perovskite superconductors V_3PnNx ($Pn = P, As$)". En: *Phys. Rev. B* 89 (14 2014), pág. 144510. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.144510. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.144510>.

² Koichi Momma y Fujio Izumi. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". En: *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011), págs. 1272-1276. URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.

³ Koichi Momma y Fujio Izumi. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". En: *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011), págs. 1272-1276. URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.

⁴ Pei-Xin Qin et al. "Noncollinear spintronics and electric-field control: a review". En: *Rare Metals* 39.2 (2020), págs. 95-112. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01352-w>.

- Figura 7. Red Kagomé con espines dispuestos en dos configuraciones diferentes.
 (a) La estructura Γ_{4g} que es la configuración del estado fundamental para la jarosita de hierro. El arreglo de espín tiene una quiralidad vectorial positiva uniforme, indicada por el + dentro de cada celda triangular. (b) Disposición de espín alternativa con quiralidad vectorial escalonada, conocida como estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. 49
- Figura 8. Redes antiferromagnéticas (AFM). (a) Red lineal. (b) Red cuadrada. (c) Red triangular. 52
- Figura 9. Estructura de espín triangular antiferromagnética coplanar no colineal. (a) ordenamiento Γ_{4g} . (b) ordenamiento Γ_{5g} . (c) ordenamiento Γ_{6g} en y y (d) ordenamiento Γ_{6g} en x. 53
- Figura 10. Cálculo autoconsistente de la energía de corte en la antiperovskita V_3AuN para el ordenamiento antiferromagnético Γ_{4g} . a) Energía total del sistema en función de la energía de corte. b) Error de la energía de corte ($\text{error} = E_{i+1} - E_i$) en función de la energía de corte 57
- Figura 11. Cálculo auto-consistente de la malla de puntos k en la antiperovskita V_3AuN para el ordenamiento Antiferromagnético Γ_{4g} . a) Energía total del sistema en función de la malla de puntos k . b) Error de la energía total ($\text{error} = E_{i+1} - E_i$) en función de la malla de puntos k . 58
- Figura 12. Antiperovskita V_3AuN . a) Parte superior: Oro en el centro del octaedro; Parte inferior; Nitrógeno en el centro del octaedro. b) Ordenamiento ferromagnético. Parte superior: magnetismo colineal. Parte inferior: magnetismo no colineal en el plano [111]. 61

- Figura 13. Redes de Kagomé generadas por los enlaces Vanadio-Vanadio para los ordenamientos magnéticos Γ_{4g} , Γ_{5g} , $\Gamma_{6g,y}$ y $\Gamma_{6g,x}$ de la antiperovskita V_3AuN . Los signos dentro de cada red triangular indican la quiralidad vectorial de la red, determinada con la ec.36. Figura realizada con el programa VESTA⁵ 65
- Figura 14. Ordenamientos antiferromagnéticos no colineales en la celda unitaria de la antiperovskita cúbica V_3AuN . De izquierda a derecha se encuentran los ordenamientos Γ_{4g} , Γ_{5g} , $\Gamma_{6g,y}$ y $\Gamma_{6g,x}$. Figura realizada con el programa VESTA⁶ 67
- Figura 15. Estructura de fonones para los ordenamientos magnéticos no colineales FM y Γ_{4g} de la antiperovskita V_3AuN 70
- Figura 16. Camino sobre los puntos de alta simetría para la primera zona de Brillouin en la celda unitaria de la antiperovskita cúbica V_3AuN , Γ - X - M - R - Γ - M - R. 73
- Figura 17. Estructura de bandas para la antiperovskita V_3AuN . a) Estructura de bandas para los ordenamientos magnéticos considerados. b) Contribución de cada átomo en la estructura de bandas. La línea punteada sobre 0 eV indica el nivel de Fermi. 74
- Figura 18. Proyección de los orbitales s , p y d en la estructura de bandas para cada átomo. (Guía de colores: Rojo: orbital d, Amarillo: orbital p, Azul: orbital s) 75
- Figura 19. Proyección del espín en las direcciones \hat{S}_x , \hat{S}_y y \hat{S}_z sobre la estructura de bandas en el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{4g} . La línea punteada corresponde a la energía de Fermi 76

⁵ Koichi Momma y Fujio Izumi. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". En: *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011), págs. 1272-1276. URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.

⁶ Koichi Momma y Fujio Izumi. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". En: *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011), págs. 1272-1276. URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.

Figura 20.	Densidad de estados electrónicos total para cada ordenamiento antiferromagnético no colineal considerado.	79
Figura 21.	Densidad de estados electrónicos total para la contribución de cada especie atómica de V_3AuN	80
Figura 22.	Densidad de estados electrónicos total para la proyección de los orbitales de cada especie atómica de V_3AuN .	81
Figura 23.	Parámetro de red como función del parámetro de Hubbard U para la antiperovskita V_3AuN .	98
Figura 24.	Proyección del espín en las direcciones \hat{S}_x , \hat{S}_y y \hat{S}_z sobre la estructura de bandas en el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{5g} . La línea punteada corresponde a la energía de fermi.	99
Figura 25.	Proyección del espín en las direcciones \hat{S}_x , \hat{S}_y y \hat{S}_z sobre la estructura de bandas en el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{6gy} . La línea punteada corresponde a la energía de fermi.	99
Figura 26.	Proyección del espín en las direcciones \hat{S}_x , \hat{S}_y y \hat{S}_z sobre la estructura de bandas en el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{56x} . La línea punteada corresponde a la energía de fermi.	100

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Energía del estado fundamental y parámetro de red resultantes en la relajación estructural de la antiperovskita V_3AuN para los arreglos Au-centrado y N-centrado en la fase ferromagnética con magnetismo colineal.	60
Tabla 2. Energía total por fórmula iónica, en $eV \cdot f.u.^{-1}$, calculada para las estructuras antiperovskita $Pm\bar{3}m$ y anti-postperovskita $Cmcm$ en la familia V_3AN , con $A = P, As, Sb$ y Au . Los valores de energía total están organizados siguiendo el radio atómico del sitio A , r_A en pm, también presentado. Aquí, se consideró un $U = 2.0$ eV para el sitio V. La diferencia de energía se toma como $\Delta E = E_{Pm\bar{3}m} - E_{Cmcm}$. El factor de tolerancia de Goldschmidt, t , ⁷ se calculó considerando el radio atómico informado por E. Clementi <i>et al.</i> con $r_V = 171$ pm y $r_N = 56$ pm ⁸ .	63
Tabla 3. Vector y magnitud de los momentos magnéticos de los átomos de Vanadio para los ordenamientos antiferromagnéticos no colineales Γ_{4g} , Γ_{5g} , $\Gamma_{6g,y}$ y $\Gamma_{6g,x}$ en la antiperovskita cúbica V_3AuN .	66

⁷ V. M. Goldschmidt. "Die Gesetze der Krystallochemie". En: *Naturwissenschaften* 14.21 (1926), págs. 477-485. DOI: 10.1007/BF01507527. URL: <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.

⁸ E. Clementi, D. L. Raimondi y W. P. Reinhardt. "Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons". En: *The Journal of Chemical Physics* 47.4 (1967), págs. 1300-1307. DOI: 10.1063/1.1712084. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1712084>.

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Resultados recientes	97
Anexo B. Proyección del espín en las bandas	99

LISTA DE ACRÓNIMOS

DFT Density Functional Theory

DFT+U Density Functional Theory + Hubbard-like Term

LDA Local Density Aproximation

GGA Generalised Gradient Aproximation

PBEsol Perdew-Burke-Ernzenhof revised for solids

PW91 Perdew-Wang 91

PWA Projected-Augmented Waves

VASP Vienna Ab-initio Simulation Package

SOC Spin Orbit Coupling

GMR Giant magnetoresistance

MCE Magnetocaloric effect

MS Magnetostriction

AFM Antiferromagnético

FM Ferromagnético

DOS Density of states

RESUMEN

TÍTULO: PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS EN LA NUEVA ANTIPEROVSKITA V_3AuN CON ANTIFERROMAGNETISMO NO COLINEAL *

AUTOR: JHONATAN MACKALISTER DURAN PINILLA **

PALABRAS CLAVE: ANTIPEROVSKITA, MAGNETISMO NO COLINEAL, FRUSTRACIÓN GEOMÉTRICA, ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.

DESCRIPCIÓN:

La estructura antiperovskita exhibe un conjunto diverso de propiedades físicas y químicas no convencionales generadas por las amplias características estructurales heredadas de sus contrapartes perovskitas y los cationes permitidos en el sitio A. La familia Mn_3BN^1 ha mostrado propiedades notables que van desde el efecto piezomagnético hasta el magnetismo frustrado, lo que hace que este campo sea de amplio interés actualmente en la comunidad científica. Entre este tipo de materiales, también se han reportado la familia de antiperovskitas a base de Vanadio, V_3BX , con $B = Ga, Ge, As, P$ y $X = C$ y N , en las que, para V_3BN con $B = P$ y As , se encontraron propiedades superconductoras². Sin embargo, se ha informado que la V_3BN previamente estudiada cristaliza en una estructura anti-postperovskita ortorrómbica en capas con el grupo espacial $Cmcm^3$ lejos de la simetría cúbica mostrada por sus contrapartes basadas en Mn . Además, la investigación anterior se ha centrado principalmente en hallazgos experimentales, como la síntesis de muestras y la caracterización del mecanismo superconductor exhibido en la fase anti-postperovskita. Además, la familia ha

* Trabajo de grado, Director: PhD. Andrés Camilo García Castro.

** Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Física.

¹ David Boldrin et al. "Giant Piezomagnetism in Mn_3NiN ". En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (2018), págs. 18863-18868. URL: <https://doi.org/10.1021/acscami.8b03112>; Gautam Gurung et al. "Anomalous Hall conductivity of noncollinear magnetic antiperovskites". En: *Phys. Rev. Materials* 3 (4 2019), pág. 044409. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.3.044409>.

² Bosen Wang y Kenya Ohgushi. "Superconductivity in anti-post-perovskite vanadium compounds". En: *Scientific reports* 3.1 (2013), págs. 1-5. URL: <https://doi.org/10.1038/srep03381>.

³ B. S. Wang et al. "High-pressure effects in anti-post-perovskite superconductors V_3PnNx ($Pn = P, As$)". En: *Phys. Rev. B* 89 (14 2014), pág. 144510. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.144510. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.144510>.

reportado la antiperovskita cúbica, V_3AuN^4 , donde las propiedades asociadas con la estructura magnética entrelazada y su simetría, todavía están en búsqueda.

Tal que, en este estudio, exploramos teóricamente la estabilidad estructural y el magnetismo quiral de un compuesto antiperovskita a basa de Vanadio predicho estable en la simetría cúbica $Pm\bar{3}m$. Por lo tanto, se llevaron a cabo cálculos de primeros principios en el marco de la teoría funcional de la densidad, DFT, y se centraron en el estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y vibracionales del compuesto V_3AuN recientemente propuesto. Demostramos que la estructura del estado fundamental pertenece a una fase cúbica y mostramos la estabilidad estructural del material en esta fase en términos de la dispersión de fonones. Además, encontramos que la estructura magnética de la simetría del estado fundamental muestra un ordenamiento magnético quiral dentro de un estado antiferromagnético no colineal. Esto último explicado en términos de la frustración magnética de los átomos de Vanadio organizados en redes de Kagomé en los planos (111).

⁴ Kristin Persson. *Materials Data on V3AuN (SG:221) by Materials Project*. An optional note. Feb. de 2016. DOI: 10.17188/1279546.

ABSTRACT

TITLE: STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES IN THE NEW ANTIPEROVSKITE V_3AuN WITH NON-COLINEAR ANTIFERROMAGNETISM *

AUTHOR: JHONATAN MACKALISTER DURAN PINILLA **

KEYWORDS: ANTIPEROVSKITE, NON-COLINEAR MAGNETISM, GEOMETRIC FRUSTRATION, ELECTRONIC STRUCTURE, DENSITY FUNCTIONAL THEORY.

DESCRIPTION: The antiperovskite structure exhibits a diverse ensemble of unconventional physical and chemical properties generated by the wide structural features inherited from their perovskites counterparts and the allowed cations at A sites. As such, the Mn_3BN family¹ has shown remarkable properties that go from piezomagnetic effect to frustrated magnetism, making this field of broad interest within the scientific community. Among this type of materials, the Vanadium-based antiperovskite family, V_3BN , has been also reported with $B = Ga, Ge, As,$ and P in which, for $B = P$ and As , superconducting properties were found². Nevertheless, the V_3BN previously studied has been reported to crystallize in a layered orthorhombic anti-postperovskite structure with space group $Cmcm^3$ far from the cubic symmetry shown by its Mn-based counterparts. Moreover, previous research has been mostly focused on experimental findings, such as sample synthesis and characterization of the superconducting mechanism exhibited in the anti-postperovskite phase. Then, similar cubic antiperovskite compounds among this family, like V_3AuN^4 , where topological properties associated with intertwined magnetic structure and their symmetry, are still in pursuit.

* B. Sc. Thesis. Advisor: PhD. Andrés Camilo García Castro

** Faculty of Basic Sciences. School of Physics. Advisor: Andrés Camilo García Castro, Ph.D in Physics.

¹ Boldrin et al., ver n. 1; Gurung et al., ver n. 1.

² Wang y Ohgushi, ver n. 2.

³ Wang et al., “High-pressure effects in anti-post-perovskite superconductors V_3PnNx ($Pn = P, As$)”, ver n. 3.

⁴ Persson, ver n. 4.

As such, in this study, we theoretically explored the structural stability and the chiral magnetism of a predicted Vanadium-based antiperovskite compound stable in the $Pm\bar{3}m$ cubic symmetry. Therefore, first-principles calculations in the framework of density-functional theory, DFT, were carried out and were focused on the study of the structural, magnetic, and vibrational properties of a newly proposed V_3AuN compound. We demonstrate that the ground state structure belongs to a cubic phase and showed the structural stability of the material in this phase in terms of its phonon spectra. Furthermore, we found that the magnetic structure of the ground state symmetry shows a chiral magnetic ordering within a non-collinear antiferromagnetic state. The latter is explained in terms of the magnetic frustration of the Vanadium atoms organized in a Kagomé lattice in the (111) planes.

INTRODUCCIÓN

La estructura perovskita ha sido ampliamente estudiada en campos como la química cuántica, estado sólido y ciencia de materiales, debido a las numerosas propiedades con alta aplicabilidad tecnológica de la estructura. La estequiometría de la estructura es ABX_3 donde X es un anión y AB cationes de diferentes tamaños⁵, ubicados como se aprecia en la figura 1. Entre las propiedades reportadas en la estructura se encuentran la ferroelectricidad⁶, el ferromagnetismo⁷, la piezoelectricidad⁸ y la superconductividad⁹. La alta aplicabilidad de la estructura llamo la atención de los investigadores, dedicando cada año más esfuerzos a estudiar las diferentes posibilidades que presenta la estructura, esfuerzo que se refleja en el aumento de los reportes por cada año, en el más reciente (2021) se reportaron más de 10.000 publicaciones¹⁰. La estructura guarda una estrecha relación con la estructura antiperovskita o también llamada perovskita inversa. Las estructuras se relacionan por un intercambio de los aniones por cationes y viceversa. Wang *et al.* sugieren

-
- ⁵ Alexandra Navrotsky. "Energetics and crystal chemical systematics among ilmenite, lithium niobate, and perovskite structures". En: *Chemistry of Materials* 10.10 (1998), págs. 2787-2793. URL: <https://doi.org/10.1021/cm9801901>.
- ⁶ Ronald E Cohen. "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides". En: *Nature* 358.6382 (1992), págs. 136-138. URL: <https://doi.org/10.1038/358136a0>.
- ⁷ J.-S. Zhou et al. "Weak ferromagnetism in perovskite oxides". En: *Phys. Rev. B* 102 (10 2020), pág. 104420. DOI: 10.1103/PhysRevB.102.104420. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.102.104420>.
- ⁸ Gotthard Sági-Szabó, Ronald E. Cohen y Henry Krakauer. "First-Principles Study of Piezoelectricity in $PbTiO_3$ ". En: *Phys. Rev. Lett.* 80 (19 1998), págs. 4321-4324. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4321. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.4321>.
- ⁹ CNR Rao. "Perovskite oxides and high-temperature superconductivity". En: *Ferroelectrics* 102.1 (1990), págs. 297-308. URL: <https://doi.org/10.1080/00150199008221489>.
- ¹⁰ Clarivate. *Web of science*. acceded Abril 27 2021.

que la relación entre ambas estructuras permite que compartan ciertas ventajas estructurales¹¹. Pese a las ventajas de la estructura, la investigación en las antiperovskitas ha sido escasa en comparación a sus parientes perovskitas, donde sus reportes no superan las 60 publicaciones por año¹². En la fig. 1, se aprecia la antiperovskita en su estado de alta simetría, siendo cúbica $Pm\bar{3}m$ con grupo espacial 221, donde la estequiometría de la estructura es A_3BX donde A es un catión y BX aniones de diferentes tamaños. Una interesante característica de la estructura es la gran variedad de cationes en el sitio A , los cuales son principalmente metales de transición, estos dotan al material con propiedades físicas y químicas no convencionales relacionadas con el acoplamiento de espín-orbita (por sus siglas en inglés SOC) de los orbitales d ¹³. Los materiales con un alto SOC son de un interés mayor en la comunidad debido a la importancia de este efecto en los materiales cuánticos con partículas de Dirac. Además, estos materiales fueron claves en la predicción de los aislantes topológicos y superconductores¹⁴. Como se mencionó la estructura trae consigo un amplio rango de fenómenos intrigantes, algunas de las propiedades físicas reportadas que detallaremos brevemente son la conductividad superiónica, la habilidad de actuar como huéspedes de materiales luminiscentes, el magnetismo y la superconductividad¹⁵.

¹¹ Yonggang Wang et al. “Antiperovskites with exceptional functionalities”. En: *Advanced Materials* 32.7 (2020), pág. 1905007. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201905007>.

¹² Clarivate, ver n. 10.

¹³ Wang et al., “Antiperovskites with exceptional functionalities”, ver n. 11.

¹⁴ B. Andrei Bernevig y Shou-Cheng Zhang. “Quantum Spin Hall Effect”. En: *Phys. Rev. Lett.* 96 (10 2006), pág. 106802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.106802. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.106802>; Xiao-Liang Qi y Shou-Cheng Zhang. “Topological insulators and superconductors”. En: *Rev. Mod. Phys.* 83 (4 2011), págs. 1057-1110. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.1057. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1057>.

¹⁵ Wang et al., “Antiperovskites with exceptional functionalities”, ver n. 11.

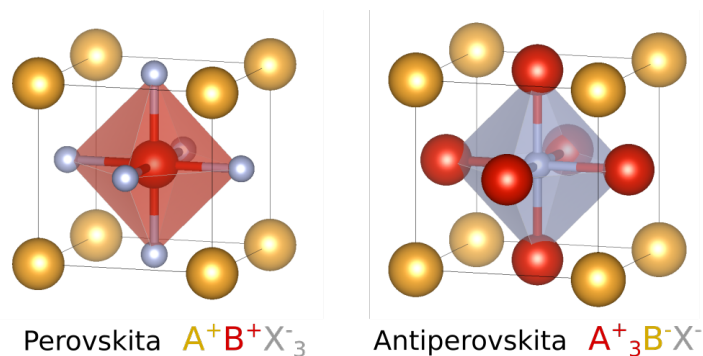


Figura 1. Estructuras en su fase de alta simetría cúbica $Pm\bar{3}m$. Izquierda: Estructura perovskita ABX_3 . Derecha: Estructura antiperovskita A_3BX

La antiperovskita Li_3OA ($A = Cl$ y Br) ha sido utilizada como electrolito sólido superiónico¹⁶. A su vez, se han diseñado baterías basadas en Na , como Na_4OI_2 y Na_3SO_4F , donde el gran tamaño de los iones de Na^+ permite una mejor estabilidad en la estructura antiperovskita¹⁷. Por otra parte, se han reportado Silicatos de metales alcalinotérreos AE_3SiO_5 ($AE = Ca, Sr$ y Ba) y fluoroaluminatos de metales alcalinotérreos AE_3AlO_4F ($AE = Ca, Sr$ y Ba) como redes anfitrionas de nuevos materiales luminiscentes debido a la estabilidad química y rendimiento de luminiscencia sintonizable¹⁸. Otro fenómeno interesante en la estructura es el magnetismo, M_3BX ($M = Mn, Fe, etc$; $B = Ga, Al, Zn, In, Sn, etc$; $X = N$ y C),

¹⁶ Yusheng Zhao y Luke L Daemen. “Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites”. En: *Journal of the American Chemical Society* 134.36 (2012), págs. 15042-15047. URL: <https://doi.org/10.1021/ja305709z>.

¹⁷ H. Sabrowsky et al. “Structure of Na_4OI_2 ”. En: *Acta Crystallographica Section C* 46.3 (1990), págs. 368-369. DOI: 10.1107/S0108270189007912. URL: <https://doi.org/10.1107/S0108270189007912>; L Fanfani et al. “The crystal structure of kogarkoite, Na_3SO_4F ”. En: *Mineralogical Magazine* 43.330 (1980), págs. 753-759.

¹⁸ Hongde Luo et al. “Enhanced photoluminescence of $Sr_3SiO_5: Ce^{3+}$ and tuneable yellow emission of $Sr_3SiO_5: Ce^{3+}, Eu^{2+}$ by Al^{3+} charge compensation for W-LEDs”. En: *Journal of Materials Chemistry* 22.31 (2012), págs. 15887-15893. URL: <https://doi.org/10.1039/C2JM32293E>; Zhipeng Ci et al. “Enhanced Photoluminescence and Thermal Properties of Size Mismatch in $Sr_{2.97-x-y}Eu_{0.03Mg_x}Ba_ySiO_5$ for High-Power White Light-Emitting Diodes”. En: *Inorganic chemistry* 53.4 (2014), págs. 2195-2199. URL: <https://doi.org/10.1021/ic402859s>; Lei Chen et al. “Suppressing the phase transformation and enhancing the orange luminescence of $(Sr, Ba)_3SiO_5: Eu^{2+}$ for application in white LEDs”. En: *Materials Letters* 106 (2013), págs. 428-431. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.057>.

especialmente la familia basada en Manganeso (Mn), donde se han reportado propiedades prometedoras como la magnetoresistencia gigante (por sus siglas en inglés GMR)¹⁹, efecto magnetocalóricos (por sus siglas en inglés MCE)²⁰, y magnetostricción (por sus siglas en inglés MS)²¹, principalmente en Mn_3BN ($B = Ga$ y Cu). Más allá de sus funcionalidades, el carácter metálico de estas familias indican buena conductividad térmica y eléctrica, además de propiedades mecánicas²². El origen de las propiedades en la familia, lo podemos encontrar en la estructura electrónica, especialmente en los orbitales $3d$ del Mn, ya que contribuyen a la densidad de estados del nivel de Fermi, mientras que la hibridación de orbitales $p-3d$, entre los átomos X -Mn amplía la banda de conducción siendo los responsables de la alta conductividad²³. Finalmente, encontramos la superconductividad, con diferentes familias como lo son Ni_3BX ($B = Mg, Cu$ y Zn ; $X = N$ y C), el primer reporte en superconductividad en la estructura fue en Ni_3MgC descubierto en 2001²⁴. Otras

-
- ¹⁹ K. Kamishima et al. "Giant magnetoresistance in the intermetallic compound Mn_3GaC ". En: *Phys. Rev. B* 63 (2 2000), pág. 024426. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.024426>.
- ²⁰ T. Tohei, H. Wada y T. Kanomata. "Negative magnetocaloric effect at the antiferromagnetic to ferromagnetic transition of Mn_3GaC ". En: *Journal of Applied Physics* 94.3 (2003), págs. 1800-1802. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1587265>.
- ²¹ K. Asano, K. Koyama y K. Takenaka. "Magnetostriction in Mn_3CuN ". En: *Applied Physics Letters* 92.16 (2008), pág. 161909. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2917472>.
- ²² Yoshinobu Nakamura et al. "Mechanical Properties of Metallic Perovskite $Mn_3Cu_0.5Ge_0.5N$: High-Stiffness Isotropic Negative Thermal Expansion Material". En: *Journal of the American Ceramic Society* 92.12 (2009), págs. 2999-3003. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03297.x>.
- ²³ Wang et al., "Antiperovskites with exceptional functionalities", ver n. 11.
- ²⁴ T He et al. "Superconductivity in the non-oxide perovskite $MgCNi_3$ ". En: *Nature* 411.6833 (2001), págs. 54-56. URL: <https://doi.org/10.1038/35075014>.

familias interesantes son Pt_3AP ($A = Ca, Sr$ y La)²⁵ y Sr_3BO ($B = Sn$ y Pb)²⁶, la familia de Estroncio (Sr) ha reportado diferentes topologías en las superficies de Fermi, puntos de Dirac en su estructura electrónica y un estado de valencia inusual de B con estado de oxidación -4 en metales²⁷.

Las antiperovskitas magnéticas, específicamente las basadas en Manganeso, presentan un tipo de magnetismo con un grado de complejidad más alto, permitiendo más grados de libertad en los momentos magnéticos, denominado magnetismo no colineal o sistemas de espín frustrado²⁸. Este tipo de magnetismo permite estudiar fenómenos como los skyrmiones, el efecto topológico de Hall, el efecto de espín Hall, el efecto anómalo de Hall y los fermiones de Weyl²⁹. Se espera que algunos de estos fenómenos cuánticos sean utilizados en la próxima generación tecnológica³⁰. La familia de antiperovskitas basadas en manganeso ha reportado fenómenos como el piezomagnetismo y el efecto Anómalo de Hall³¹.

²⁵ T Takayama et al. “Strong Coupling Superconductivity at 8.4 K in an Antiperovskite Phosphide $SrPt_3P$ ”. En: *Physical review letters* 108.23 (2012), pág. 237001. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.237001>.

²⁶ Mohamed Oudah et al. “Superconductivity in the antiperovskite Dirac-metal oxide $Sr_{3-x}SnO$ ”. En: *Nature communications* 7.1 (2016), págs. 1-6. URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms13617>.

²⁷ D. Huang et al. “Unusual valence state in the antiperovskites Sr_3SnO and Sr_3PbO revealed by x-ray photoelectron spectroscopy”. En: *Phys. Rev. Materials* 3 (12 2019), pág. 124203. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.124203. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.3.124203>.

²⁸ D Fruchart y E F. Bertaut. “Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese”. En: *Journal of the physical society of Japan* 44.3 (1978), págs. 781-791. URL: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.44.781>.

²⁹ Pei-Xin Qin et al. “Noncollinear spintronics and electric-field control: a review”. En: *Rare Metals* 39.2 (2020), págs. 95-112. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01352-w>.

³⁰ Feliciano Giustino et al. “The 2021 quantum materials roadmap”. En: *Journal of Physics: Materials* 3.4 (2021), pág. 042006. URL: <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abb74e>.

³¹ Xiaodong Zhou et al. “Spin-order dependent anomalous Hall effect and magneto-optical effect in the noncollinear antiferromagnets Mn_3XN with $X = Ga, Zn, Ag,$ or Ni ”. En: *Phys. Rev. B* 99 (10 2019), pág. 104428. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.104428. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.104428>.

Si bien existe literatura sobre el antiferromagnetismo no colineal en diferentes estructuras, en torno a las antiperovskitas todavía son escasos los estudios más allá de la familia de Manganeso. Entonces, nos propusimos encontrar antiferromagnetismo no colineal en otras familias de la estructura. A través, de métodos avanzados de minería de datos, se encontraron reportes de la antiperovskita V_3AuN , la cual comparte simetría con las antiperovskitas basadas en Manganeso, lo que permite un ordenamiento por redes de Kagomé en los átomos magnéticamente activos y propicia la frustración magnética. Los reportes corresponden a predicciones computacionales del material, sin embargo, faltan estudios que profundicen en la estructura cristalina y magnética.³² Esta antiperovskita correspondería al primer reporte de la estructura en la familia V_3BN . La familia está conformada por cristales con la estructura anti-postperovskita reportada experimentalmente por Wang. *et al*, la estructura cristaliza en la simetría ortorrómbica por capas $Cmcm$ ³³.

El objetivo principal de este proyecto de investigación es la predicción teórica de la estabilidad estructural en la antiperovskita V_3AuN teniendo en cuenta el magnetismo no colineal. Para esto, se analizó la estructura cristalina, electrónica y magnética para 4 ordenamientos antiferromagnéticos no colineales. Este trabajo se desarrolló bajo la implementación de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) desarrollada en el paquete computacional VASP³⁴, del cual se logró disponer a través del Centro de supercomputo y cálculo

PhysRevB.99.104428; Boldrin et al., ver n. 1; Gurung et al., ver n. 1.

³² Anubhav Jain et al. “The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation”. En: *APL Materials* 1.1 (2013), pág. 011002. DOI: 10.1063/1.4812323. URL: <http://link.aip.org/link/AMPADS/v1/i1/p011002/s1\&Agg=doi>; Persson, ver n. 4.

³³ Wang y Ohgushi, ver n. 2; Wang et al., “High-pressure effects in anti-post-perovskite superconductors V_3PnNx (Pn = P, As)”, ver n. 3.

³⁴ G. Kresse y J. Furthmüller. “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”. En: *Phys. Rev. B* 54 (16 1996), págs. 11169-11186. URL: <https://link.aps>.

científico de la Universidad Industrial de Santander³⁵. Nuestros resultados muestran la estabilidad en la simetría cúbica $Pm\bar{3}m$ con el Nitrógeno centrado en la celda, la estabilidad mecánica del sistema bajo la dispersión de fonones y la degeneración de la estructura magnética provocada por la frustración geométrica.

El contenido del trabajo se encuentra dividido en 3 capítulos, En el primer capítulo se revisa el estado del arte, explorando los conceptos básicos de la Teoría Funcional de la Densidad y su implementación computacional, además, repasamos la literatura de la familia V_3BN , la antiperovskita V_3AuN y el magnetismo no colineal. En el magnetismo, profundizamos en la frustración geométrica, la interacción de Dzyaloshinski-Moriya y la quiralidad. En el segundo capítulo se introducen los resultados y análisis de las optimizaciones de la antiperovskita, comenzando por determinar el estado fundamental más estable entre la antiperovskita V_3AuN con el Oro y el Nitrógeno centrado, también, entre el magnetismo colineal y no colineal. De igual manera, exploramos la posibilidad de la condensación del material en la fase anti-postperovskita. Finalmente, exploramos la estabilidad magnética para los ordenamientos antiferromagnéticos no colineales Γ_{4g} , Γ_{5g} , Γ_{6gy} y Γ_{6gx} y la estabilidad mecánica a través de la dispersión de fonones. En el tercer capítulo, exploramos la estructura electrónica del material a través de la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos. Finalmente, exponemos las conclusiones y unos resultados recientemente obtenidos.

[org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169); G. Kresse y D. Joubert. "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method". En: *Phys. Rev. B* 59 (3 1999), págs. 1758-1775. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>.

³⁵ SC3-UIS. *Super computación y cálculo científico UIS*. acceded Abril 27 2021.

Este capítulo presenta los conceptos básicos y más relevantes del método de cálculo utilizado en el trabajo de investigación. Siendo la teoría funcional de la densidad. A su vez, exploramos el estado del arte de la Antiperovskita $V_3\text{AuN}$ y el magnetismo no colineal.

1.1. Problema de muchos cuerpos cuántico

Los cálculos basados en la teoría funcional de la densidad han sido utilizados como una de las herramientas estándar para la predicción y descripción de diferentes sistemas, comprendidos desde cristales hasta moléculas, ha sido empleada en diferentes campos como lo son la física, química y ciencia de materiales. Los cálculos tienen como fin obtener la densidad del estado fundamental, ya que otras propiedades tienen la posibilidad de ser expresadas por medio de esta densidad. El origen de este método proviene de un problema básico en estado sólido denominado problema cuántico de muchos cuerpos. En este caso es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo con los grados de libertad de N núcleos y ZN electrones³⁶:

$$\hat{H}|\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i)\rangle = E|\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i)\rangle, \quad (1)$$

donde E es la energía total del sistema, $|\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i)\rangle$ son las funciones de onda las cuales dependen de las posiciones de los núcleos \mathbf{R}_I y los electrones \mathbf{r}_i , y \hat{H} es el operador Hamiltoniano con la siguiente forma:

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

³⁶ Efthimios Kaxiras. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press, 2003. URL: <https://doi.org/10.1017/CB09780511755545>; Feliciano Giustino. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014. URL: <https://books.google.com.co/books?id=FzOTAwAAQBAJ>.

donde los operadores de energía cinética son \hat{T}_N y \hat{T}_e siendo la energía cinética de los núcleos y de los electrones respectivamente, las siguientes ecuaciones presentan su forma explícita

$$\hat{T}_N = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \quad \hat{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2, \quad (3)$$

siendo M_I la masa del núcleo de los diferentes átomos considerados y m_e corresponde a la masa de los electrones. Ahora, la forma explícita del operador de potencial electrostático para las interacciones núcleo-núcleo \hat{V}_{NN} , electrón-electrón \hat{V}_{ee} y electrón-núcleo \hat{V}_{eN} son:

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J\|}, \quad \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|}, \quad \hat{V}_{eN} = -\sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I\|}. \quad (4)$$

En unidades atómicas de *Hartree*, el Hamiltoniano para la ecuación de schrodinger de muchos cuerpos adquiere la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I\|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J\|} \quad (5)$$

En este punto la ecuación no puede ser resuelta, así, se hace necesario el uso de algunas aproximaciones para reducir los grados de libertad en el Hamiltoniano de ec.5 para así resolver la ecuación de Schrödinger. En primer lugar, utilizaremos la "aproximación Born-Oppenheimer"³⁷, se asume que los núcleos se encuentran en unas posiciones fijas conocidas, también se dice que se encuentran "congelados", debido al gran tamaño de sus masas en comparación a la masa de los electrones ($M_I \gg m_e$), consecuentemen-

³⁷ Kaxiras, ver n. 36.

te la velocidad de movimiento de los electrones será mucho mayor que la velocidad de los iones ($\hat{T}_e \gg \hat{T}_N$). Estas consideraciones nos permiten omitir la energía cinética de los núcleos y el potencial de interacción electrostático \hat{V}_{NN} , el cual ahora es una constante conocida como la energía de Madelung y se adicionará a la energía resultante del cálculo para así obtener la energía final del sistema. El problema de muchos cuerpos ahora se convirtió en un problema de muchos electrones en un potencial "externo" de los núcleos, el cual corresponde a \hat{V}_{eN} , los efectos de esta aproximación se muestran en el Hamiltoniano electrónico en la ec.6.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (6)$$

definiendo ahora el potencial Coulombiano de los núcleos experimentado por los electrones:

$$\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I}{\|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I\|}, \quad (7)$$

entonces las coordenadas nucleares desaparecen completamente de ec.6, así la ecuación de schrödinger de muchos cuerpos toma la forma:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \right] |\Psi_e\rangle = E_e |\Psi_e\rangle. \quad (8)$$

En su forma más comprimida:

$$E_e = \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle = \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi_e \rangle, \quad (9)$$

Obteniéndose la ecuación fundamental de la teoría. No se puede perder de vista que la función de onda $\Psi_e = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ corresponde a la función de onda mecánico-cuántica para los N electrones, por lo que debe poseer las siguientes características, naturaleza normalizada ($\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle = 1$), antisimétrica bajo el intercambio de un par de partículas ($\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi_e(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$), característica que proviene de los fermiones como los electrones, los cuales además deben cumplir el principio de exclusión de Pauli. Aún con las aproximaciones

realizadas, resolver la ec.9 y encontrar las funciones de onda $|\Psi_e\rangle$ en un cristal es una tarea altamente complicada debido a la gran cantidad de electrones (del orden 10^{23}) y los grados de libertad en el cristal. Entre los métodos desarrollados para solucionar este problema se encuentra la teoría funcional de la densidad (DFT), en donde el estado base y las propiedades de un material pueden ser determinadas con la distribución de la densidad electrónica³⁸.

1.2. Teoría funcional de la densidad

El concepto fundamental de la teoría funcional de la densidad es la energía total del sistema E , la cual corresponde a la energía más baja posible del sistema, o también conocida como la energía del estado fundamental. Esta teoría se basa en entender la E como un funcional de la densidad electrónica, es decir $E = F[n]$. Esta última afirmación es bastante importante debido a la naturaleza de la energía de los estados excitados, la cual generalmente será descrita por un funcional de la función de onda entera, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, que contiene $3N$ variables, mientras la energía del estado fundamental depende solo de $n(\mathbf{r})$, que es un funcional de 3 variables. Esta afirmación fue demostrada por Hohenberg & Kohn(1964)³⁹, siendo indispensable repasar las ideas que propusieron.

1.2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn Hohenberg y Kohn lograron demostrar que la energía del estado base de un sistema de muchos cuerpos es un funcional de la densidad electrónica, con esto establecieron la teoría funcional de la densidad (DFT) con los siguientes dos teoremas.

³⁸ Richard M. Martin. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. URL: <https://doi.org/10.1017/CB09780511805769>.

³⁹ P. Hohenberg y W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". En: *Phys. Rev.* 136 (3B 1964), B864-B871. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.

- **Teorema 1:** La energía del estado fundamental de un sistema descrito con la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica⁴⁰
- **Teorema 2:** El funcional de la energía electrónica es minimizado por exactamente la densidad del estado fundamental n_0 , siendo la correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger⁴¹.

Estos teoremas establecen que existe una relación uno a uno entre la energía del estado fundamental y la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ determinada por un potencial externo, V_{ext} . Esta relación se entienden mejor analizando la siguiente expresión:

$$n \rightarrow V_{ext} \rightarrow \Psi \rightarrow E \quad (10)$$

La expresión muestra la cadena de dependencia que existe desde la densidad electrónica hasta la energía total. Inicialmente, se encuentra la energía total E para sistemas de muchos cuerpos descritos con la ec.9, donde la estructura del hamiltoniano de la ecuación no depende del material considerado, por lo tanto, los cambios de E deben ser asociados con los cambios de la función de onda de muchos cuerpos Ψ . Esto provoca que $E = F[\Psi]$. Ahora, Ψ es la función de onda del sistema la cual es determinada por un potencial externo, V_{ext} , el cual corresponde a las posiciones atómicas, así que si cambiamos las posiciones o especies atómicas de los núcleos obtendremos una función de onda de muchos cuerpos diferente. Finalmente, la densidad electrónica determinada o es determinado por un potencial externo único, los detalles de este paso podemos revisarlos con mayor precisión en el documento original de Hohenberg y Kohn⁴²

⁴⁰ Hohenberg y Kohn, ver n. 39.

⁴¹ Hohenberg y Kohn, ver n. 39.

⁴² Hohenberg y Kohn, ver n. 39.

1.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham Las consideraciones propuestas por los teoremas de Hohenberg & Kohn, nos dan la certeza necesaria para afirmar que la energía total de muchos electrones en su estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica, sin embargo, no nos dice nada sobre como construir tal funcional. A pesar de esto podemos redefinir la energía (presentada en la Ec.9) como

$$\begin{aligned}
 E[n(\mathbf{r})] &= \mathbf{F}[n(\mathbf{r})] \\
 &= \langle \Psi_e | \hat{V}_{ext} | \Psi_e \rangle + \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle \\
 &= \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle,
 \end{aligned} \tag{11}$$

Aquí podemos apreciar que la energía del estado fundamental puede dividirse en tres términos, el primero es un funcional que depende explícitamente de la densidad n y los otros dos, la energía cinética y la energía de Coulomb, dependen implícitamente de la densidad. En 1965, Kohn & Sham proponen un cambio de perspectiva para dar solución a este problema, la idea fue mapear los términos que dependían implícitamente de la densidad en la descripción de la partícula independiente, es decir, la energía cinética y energía coulomb fueron reemplazadas por sus recíprocos en la teoría de los electrones independientes adicionando un término que explica la diferencia entre los modelos⁴³. El nuevo funcional de la energía total puede reescribirse en cuatro partes:

$$E[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n]. \tag{12}$$

Los primeros tres términos de la ec.12 corresponden a la energía total en la aproximación de electrón independiente, siendo, el potencial externo, la energía cinética y el po-

⁴³ W. Kohn y L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". En: *Phys. Rev.* 140 (4A 1965), A1133-A1138. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

tencial de Hartree respectivamente. El último término, E_{xc} , corresponde a la energía de intercambio y correlación, de la cual, en este punto, solo conocemos su existencia y no su forma explícita. Este término se determina por medio de unas aproximaciones, las cuales se mencionan más adelante. Una vez se determina la energía de intercambio y correlación, E_{xc} , podremos calcular la energía total del sistema en su estado fundamental. Con esta última consideración podemos definir la ecuación de Schrödinger de la forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] |\psi_i(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_i |\psi_i(\mathbf{r})\rangle, \quad (13)$$

donde se tiene el potencial nuclear externo, V_{ext} , el potencial de Hartree, V_H , y la energía cinética, $-\nabla^2/2$. El término extra es el potencial de intercambio-correlación, V_{xc} , definido como:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n}, \quad (14)$$

Ahora, si agrupamos los términos con un carácter de potencial de ec.13 en un potencial efectivo, como se aprecia en la ec.15

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_I(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (15)$$

Así se consigue la ecuación de Schrödinger de un electrón que no interactúa, definida en la ec.16

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, \quad (16)$$

también es llamada, ecuación de Kohn-Sham, donde sus vectores propios $|\psi_i\rangle$ son denominados orbitales de Kohn-Sham. La densidad electrónica de los orbitales de Kohn-Sham es igual a la determinada con $|\Psi_i\rangle$, teniendo así

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (17)$$

1.2.3. Funcionales y Energía de Intercambio-Correlación Hasta el momento no hemos hablado de la forma explícita de la energía de intercambio y correlación, esto debido al carácter aproximado del término en la teoría funcional de la densidad, así que vamos a presentar brevemente dos de los métodos más usados para determinar este término. La forma más sencilla, pero al mismo tiempo, la más usada en la aproximación de la energía de intercambio-correlación debido a la aproximación local de densidad (por sus siglas en inglés LDA). Con esta aproximación, la energía de intercambio-correlación es definida como:

$$E_x[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_x^{hom}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (18)$$

donde ϵ_{xc}^{hom} es la energía de intercambio-correlación por partícula en un gas de electrones homogéneo⁴⁴. La aproximación asume que la energía por partícula es únicamente función de la posición de dicha partícula, donde la energía intercambio de un electrón homogéneo es un funcional de la densidad de la forma

$$\epsilon_{xc}^{hom}[n] = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}. \quad (19)$$

Una de las desventajas de usar la aproximación LDA es la sobreestimación del parámetro de red en comparación con los datos experimentales. También, se han tenido casos donde el rango del hueco o las bandas prohibidas en materiales aislantes son subestimados. El otro método usado para estimar la energía de intercambio-correlación es la aproximación de gradiente generalizado (por sus siglas en inglés GGA). En esta aproximación, se adicionaba con respecto a la anterior la variación de la densidad electrónica en el término ϵ_{xc} ,

⁴⁴ D. M. Ceperley y B. J. Alder. "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". En: *Phys. Rev. Lett.* 45 (7 1980), págs. 566-569. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>.

definiéndose de esta forma:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n\epsilon_{xc}[n, \nabla n] d\mathbf{r}. \quad (20)$$

Actualmente, se han desarrollado cientos de funcionales de intercambio-correlación debido al amplio rango de campos que los solicitan, como la materia condensada, la química y la ciencia de materiales. Entre los más destacados se encuentran Perdew Burke Ernzerhof (PBE)⁴⁵, PBE revised for solids (PBEsol)⁴⁶ y Perdew-Wang 91(PW91)⁴⁷.

1.2.4. Sistemas con correlaciones fuertes Entre los objetivos de la teoría funcional de la densidad se encuentra el determinar lo más cerca posible la energía exacta del sistema, haciendo uso de aproximaciones. Una muy importante es la efectuada para determinar la energía de intercambio y correlación, debido al gran impacto que el resultado puede causar en la estructura electrónica, como se estudió anteriormente. Los sistemas con propiedades físicas que son controlados por interacciones electrónicas de muchos cuerpos o también llamados sistemas altamente correlacionados, presentan problemas para ser descritos con DFT. Esto debido a los funcionales de intercambio-correlación, los cuales tienden a deslocalizar en exceso los electrones de valencia y a estabilizar en exceso los

⁴⁵ John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), págs. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

⁴⁶ John P. Perdew et al. “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces”. En: *Phys. Rev. Lett.* 100 (13 2008), pág. 136406. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.

⁴⁷ John P. Perdew y Yue Wang. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. En: *Phys. Rev. B* 45 (23 1992), págs. 13244-13249. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>.

estados fundamentalmente metálicos⁴⁸. Provocando en estos sistemas una descripción incorrecta de la estructura electrónica induciendo 'el problema de las bandas prohibidas' (o el problema del bandgap) imponiendo dificultades para predecir interacciones moleculares precisas, energía de formación y estados de transición⁴⁹.

Esta problemática impulsó el desarrollo de métodos más precisos y avanzados con la finalidad de hacer de DFT una teoría más exacta. DFT+U es una estrategia que hace una corrección a la interacción fuerte de Coulomb entre las partículas en sitios determinados⁵⁰. La estrategia consiste en agregar un hamiltoniano del tipo Hubbard, el cual corrige la energía de los estados altamente correlacionados (orbitales d y f), provocando que la energía total del sistema queda definida como⁵¹:

$$E^{\text{DFT+U}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = E^{\text{DFT}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + E^{\text{Hub}}[\rho_{mm'}^{l\sigma}] - E^{\text{dc}}[\rho^{l\sigma}], \quad (21)$$

donde \mathbf{n} es la densidad electrónica, E^{hub} es la energía asociada al hamiltoniano de Hubbard que corrige los estados correlacionados, E^{dc} es una corrección al doble conteo de algunos estados estimados por la ecuación de Kohm-Sham y el Hamiltoniano de Hubbard y ρ son los números de ocupación de los orbitales corregidos, para profundizar en el

⁴⁸ Burak Himmetoglu et al. "Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems". En: *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (2014), págs. 14-49. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.24521>.

⁴⁹ Eugene S Kryachko. "Density functional theory and molecular interactions: dispersion interactions". En: *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic Chemistry* (2013), págs. 65-96. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-32750-6_2.

⁵⁰ A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov y J. Zaanen. "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators". En: *Phys. Rev. B* 52 (8 1995), R5467-R5470. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.R5467>.

⁵¹ Himmetoglu et al., ver n. 48.

cálculo de esta aproximación revisar la Ref.⁵².

1.3. Sistemas Magnéticos en DFT

1.3.1. Polarización del Espín en DFT La teoría funcional de la densidad en sus primeras implementaciones solo podía usarse en sistemas no magnéticos, (este problema persistió como se mencionó anteriormente (sección DFT+U), ya que la teoría no lograba reproducir bien los átomos pesados), desarrollos posteriores permitieron aplicar la teoría a sistemas con polarización de espín⁵³ agregando un campo magnético externo. El espín o densidad de magnetización $m(\mathbf{r})$ es introducido con el vector de matrices de Pauli σ para construir la matriz de densidad electrónica y magnetización 2×2 , $\rho(r) = \frac{1}{2}[n(r)I + m(r) \cdot \sigma]$, donde I es la matriz 2×2 . Ahora, la densidad electrónica y magnética pueden escribirse como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{\alpha=\pm} |\psi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2, \quad (22)$$

$$m(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \sigma \psi_i(\mathbf{r}), \quad (23)$$

donde $\sigma = \pm$ hace referencia a la orientación del espín hacia arriba o abajo (por su nombre en inglés up y down). Así, la ecuación de Kohm-Sham con polarización de espín tiene la forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \sigma \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (24)$$

⁵² Himmetoglu et al., ver n. 48.

⁵³ J. A. White y D. M. Bird. "Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations". En: *Phys. Rev. B* 50 (7 1994), págs. 4954-4957. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.4954. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.4954>.

donde el campo magnético efectivo $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_{\text{ext}} + \mathbf{B}_{\text{xc}}$ está compuesto por el campo de 'intercambio' que surge desde la energía de intercambio-correlación ϵ_{xc} como un funcional de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ y la densidad de magnetización $\mathbf{m}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{B}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r}))}{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r})}. \quad (25)$$

En el caso del 'magnetismo colineal' $\mathbf{B}_{\text{eff}} = B_{\text{eff}}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{e}}_z$, las funciones de onda para los electrones con espín arriba o espín abajo (spin-up y spin-down) pueden ser resueltas desde las ecuaciones:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + B_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i+}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i+} \psi_{i+}(\mathbf{r}), \quad (26)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - B_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i-}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i-} \psi_{i-}(\mathbf{r}), \quad (27)$$

y la densidad de espín arriba y espín abajo son $n_+(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_{i+}(\mathbf{r})|^2$ y $n_-(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_{i-}(\mathbf{r})|^2$, respectivamente. Entonces la densidad electrónica se define como $n(\mathbf{r}) = n_+(\mathbf{r}) + n_-(\mathbf{r})$, y la correspondiente densidad de magnetización es $m(\mathbf{r}) = n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})$.

1.3.2. Incluyendo efectos relativistas Cuando los efectos relativistas son incluidos en las ecuaciones de kohm-sham, ellas toman el nombre de ecuaciones de Dirac de una partícula masiva:

$$\left[c \sum_{i=1}^3 \alpha_i p_i + (\beta - 1) m_0 c^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (28)$$

donde c es la velocidad de la luz, m_0 es la masa en reposo del electrón, p_i es el momento ($i = x, y, z$). α_i y β son determinados con las matrices de Pauli 2×2 y la matriz unitaria 2×2 I :

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (30)$$

donde matrices de Pauli son:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (31)$$

Los vectores propios son funciones de onda de cuatro componentes. La ecuación incluye efectos relativistas para la masa y velocidad, Darwin, y términos de orden superior⁵⁴. En la literatura se han reportado algunos métodos de aproximación que incluyen el efecto relativista. Como la *aproximación relativista escalar*, la cual ignora el acoplamiento espín-órbita (SOC), efecto relativista causado por el acoplamiento del momento angular de espín (momento magnético intrínseco) del electrón y el momento angular orbital (campo magnético visto en su movimiento orbital alrededor del núcleo). Sin embargo, la aproximación no puede ser utilizado cuando se consideran átomos pesados con electrones 4d y 5d, debido al gran SOC que presentan, el cual debe ser considerado. Entonces, cuando se consideran átomos con un alto SOC se han utilizados procedimientos como la *segunda variación*⁵⁵, el cual se basa en la teoría de perturbaciones después de obtener la solución de la ecuación relativista escalar.

⁵⁴ DD Koelling y BN Harmon. "A technique for relativistic spin-polarised calculations". En: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 10.16 (1977), pág. 3107. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/16/019>.

⁵⁵ Chun Li et al. "Magnetic anisotropy in low-dimensional ferromagnetic systems: Fe monolayers on Ag(001), Au(001), and Pd(001) substrates". En: *Phys. Rev. B* 42 (9 1990), págs. 5433-5442. DOI: 10.1103/PhysRevB.42.5433. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.5433>; Andrea Dal Corso y Adriano Mosca Conte. "Spin-orbit coupling with ultrasoft pseudopotentials: Application to Au and Pt". En: *Phys. Rev. B* 71 (11 2005), pág. 115106. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.115106. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.115106>.

1.4. Implementación computacional de DFT

1.4.1. Cálculos auto consistentes Hasta el momento se han introducido los conceptos básicos de la teoría funcional de la densidad y las ecuaciones de Kohn-Sham, mencionando su utilidad al momento de calcular la energía total, E , y la densidad electrónica, $n(\mathbf{r})$, de los materiales en su estado fundamental. Sin embargo, en un primer intento por resolver la ecuación de Kohn-Sham, nos encontramos con diferentes variables desconocidas, como el potencial efectivo, los autovalores y los autovectores. De esta manera, en la implementación computacional para DFT se determinó un proceso iterativo como metodología para encontrar solución a las ecuaciones de Kohn-Sham. Para entender este proceso es necesario considerar la ecuación de Kohn-Sham, ec.16 y cada término en ella, como el potencial efectivo, ec.15, el potencial externo, ec.7, el potencial de Hartree, el potencial de correlación-intercambio, ec.14, y la densidad electrónica, ec.17. A continuación mostramos las ecuaciones mostradas con fines prácticos.

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] \psi_i &= \epsilon_i \psi_i, \\ V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= V_I(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \\ \hat{V}_I(\mathbf{r}) &= -\sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \\ \nabla^2 V_H(\mathbf{r}) &= -4\pi n(\mathbf{r}), \\ V_{xc} &= \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n}, \\ n(\mathbf{r}) &= \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \end{aligned}$$

La dificultad para determinar una solución de ec.16 con un método diferente al iterativo recae en la dificultad para determinar las funciones propias, $\psi_i(r)$, y los valores propios, ϵ_i , para los cuales primero necesitamos conocer el potencial total, $V_{tot} = V_n + V_H(r) + V_{xc}(r)$. La dificultad aquí es que V_H y V_{xc} dependen de la densidad, n , y la densidad depende de las funciones propias desconocidas, ψ_i , donde cada solución ψ_i depende implícitamente

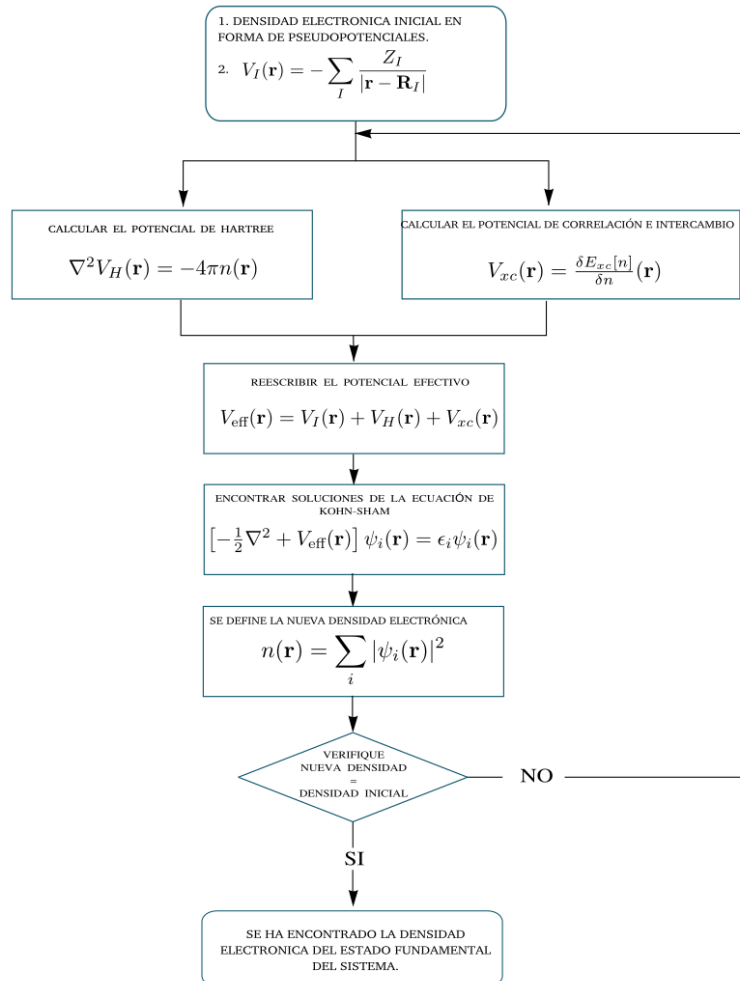


Figura 2. Diagrama de flujo del cálculo auto-consistente para las ecuaciones de Kohn-Sham en DFT.

de todas las demás soluciones, ψ_j .

El procedimiento convencional para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, comienza especificando las coordenadas nucleares, de manera que podamos calcular el potencial nuclear, V_I . Por lo general, esta información se encuentra disponible a partir de datos cristalográficos experimentales. A continuación se define una densidad electrónica inicial en términos de pseudopotenciales, los cuales se constituyen de las densidades de carga de

los átomos aislados. Una vez se determina el potencial iónico y la densidad electrónica de entrada, obtenemos estimaciones iniciales del potencial de Hartree y de correlación e intercambio, V_H y V_{xc} , completándose el potencial efectivo, V_{eff} necesario para completar la ecuación de Kohn-Sham. En este punto podemos continuar a la solución numérica de la ecuación de Kohn-Sham, obteniéndose nuevas funciones de onda, ψ_i , usándose para construir una mejor estimación de la densidad, n , y el potencial efectivo. Finalmente, se compara la nueva densidad, n , con la inicial, de ser iguales dentro de la tolerancia deseada, hemos llegado a la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, de lo contrario, se repite el proceso hasta que se logre la autoconsistencia. Este procedimiento se ilustra en la fig. 2

1.4.2. Teorema de Hellman-Feynman La predicción estructural es uno de los objetivos de los estudios teórico-computacionales en la ciencia de materiales basados en teoría funcional de la densidad, con la finalidad de identificar a detalle las fases cristalográficas de materiales. Estos cálculos giran en torno a encontrar estructuras en equilibrio mecánico cuya energía sea mínima con respecto a todos los grados de libertad iónicos. Es decir, en un sistema con M iones, se espera que la estructura iónica correspondiente al estado base posea fuerzas interatómicas nulas, llevando así al sistema a su estado de menor energía. El desafío de evaluar las fuerzas atómicas se puede superar teniendo en cuenta el teorema de Hellman-Feynman, con el cual podemos sustituir los $3M + 1$ cálculos de la energía total por un solo cálculo. Para entender como funciona tengamos en cuenta que la fuerza conjugada con cualquier parámetro que describa un sistema, como la posición de un núcleo R_I , puede escribirse

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I}. \quad (32)$$

Teniendo en cuenta la energía total del sistema ec.12, la derivada puede escribirse usando la teoría de perturbaciones de primer orden (teniendo en cuenta que las funciones de onda están normalizadas).

$$-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_I} \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \hat{H} \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_I} \right. \right. \right\rangle - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (33)$$

El último término corresponde a la energía potencial entre iones, se tuvo nuevamente en cuenta para así no perder generalidad en los resultados. Además, teniendo en cuenta que la solución exacta del estado fundamental tiene una energía que extrema con respecto a todas las posibles variaciones de la función de onda, se deduce que los dos términos del medio en la ec.33 son cero y los únicos términos distintos de cero provienen de la dependencia explícita de la posición nuclear. Además, usando la forma de la energía en la ec.12, se deduce que la fuerza depende solo de la densidad n de los electrones y los otros núcleos,

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\int d^3r n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (34)$$

De una forma más explícita la ecuación anterior queda expresada

$$F_I = Z_I \left[\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} - \sum_{J \neq I} Z_J \frac{\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I|^3} \right]. \quad (35)$$

La ec.35 tiene una importancia conceptual muy fundamental, ya que nos muestra como las fuerzas mecánico cuánticas que actúan sobre cada núcleo surgen de un campo eléctrico total generado por los otros núcleos y por las distribuciones de carga de electrones. Es decir, las moléculas y los sólidos se mantienen acoplados debido al equilibrio electrostático clásico entre las cargas nucleares y la densidad de carga. Haciéndose muy importante en la predicción estructural de sólidos por medio de cálculos computacionales en DFT.

1.4.3. Optimización estructural La optimización estructural de un material, o también llamada relajación estructural en el contexto de primeros principios, hace referencia a la búsqueda de las posiciones atómicas que favorezcan la minimización de la energía

total del sistema. Yin, M. T. and Cohen, Marvin L.⁵⁶ propusieron el siguiente procedimiento, el cual consiste en los siguientes pasos: se inicia brindando una densidad electrónica en forma de un pseudopotencial, al mismo tiempo, es necesario dar algunos detalles de la estructura iónica como el parámetro de red y el grupo espacial, seguido a esto, se determina la densidad electrónica y la energía total del estado base a través de un cálculo auto-consistente, como se revisó anteriormente. Asimismo, se determinan las fuerzas interatómicas a través del teorema de Hellmann Feynman (Sección 1.4.2), buscándose las posiciones iónicas que garanticen el mínimo de energía y el equilibrio de las fuerzas a través de diferentes métodos numéricos. En consecuencia, se verifica si la nueva estructura con las posiciones iónicas que hacen nulas las fuerzas interatómicas coinciden con la estructura inicial. Si no es el caso, la estructura nueva pasa a ser la estructura de entrada y volvemos a calcular la densidad electrónica y la energía total del sistema del estado base iterativamente hasta cumplir con el criterio de precisión necesario, y si coinciden, se ha encontrado la estructura del estado fundamental del sistema⁵⁷. El procedimiento mencionado se muestra en el diagrama de flujo en la figura 3.

⁵⁶ M. T. Yin y Marvin L. Cohen. "Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge". En: *Phys. Rev. B* 26 (10 1982), págs. 5668-5687. DOI: 10.1103/PhysRevB.26.5668. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.26.5668>.

⁵⁷ Giustino, ver n. 36; M. C. Payne et al. "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients". En: *Rev. Mod. Phys.* 64 (4 1992), págs. 1045-1097. DOI: 10.1103/RevModPhys.64.1045. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.64.1045>.

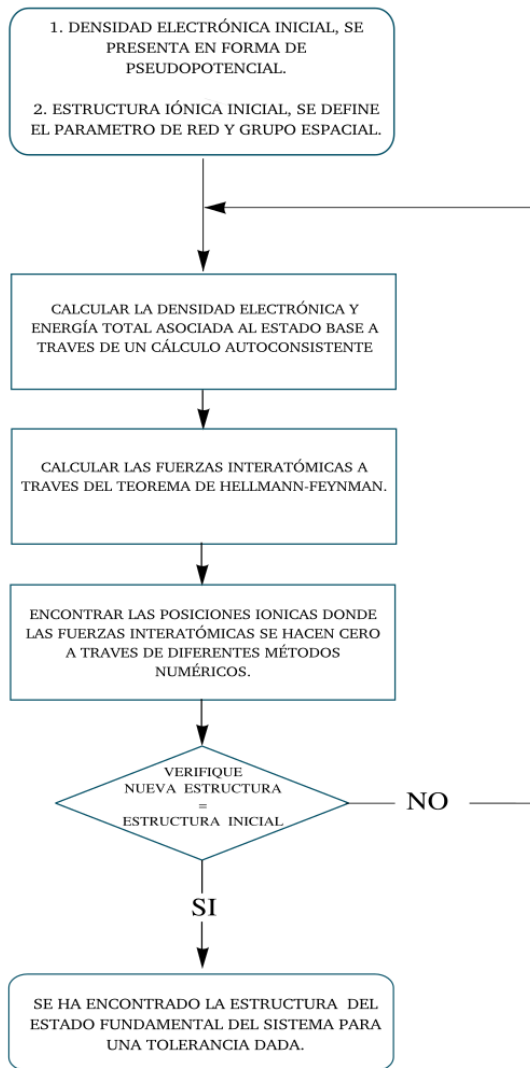


Figura 3. Diagrama de flujo del cálculo de relajación estructural en DFT.

1.5. Familia V_3BN

La familia V_3BN son aquellos sistemas cuya estructura cristalina implica la presencia del Vanadio y el Nitrógeno, además de otra especie atómica ubicada en el sitio B . Al día de hoy los reportes en esta familia son limitados, con un par de reportes en la estructura anti-postperovskita V_3BN donde el sitio B puede alojar tanto Fósforo como Arsénico (P

y As respectivamente)⁵⁸. Estos compuestos cristalizan en la estructura Re_3B , donde las posiciones de los cationes y los aniones se encuentran intercambiadas con respecto a la estructura postperovskita, la existencia de esta fase se da en materiales sometidos a altos niveles de presión. Los reportes en la familia V_3BN se han centrado en estudiar la superconductividad en los compuestos, la cual se encontró en V_3PN y V_3AsN a una temperatura crítica igual a $T_C = 4.2$ y 2.6 K, respectivamente. Adicionalmente, Wang y su equipo mostraron como la superconductividad es generada principalmente por los electrones $3d$ de V a través de un estudio en la deficiencia de N en V_3BN_x , ($B = P$ y As), alcanzando un máximo de 5.6 K en $x = 0.90$ en V_3PN ⁵⁹. En la fig. 4 se puede apreciar las Anti-perovskitas V_3BN con $B = P$ y As vistas desde los planos b/c y b/a donde se evidencia el ordenamiento por capas característico de la simetría $Cmcm$.

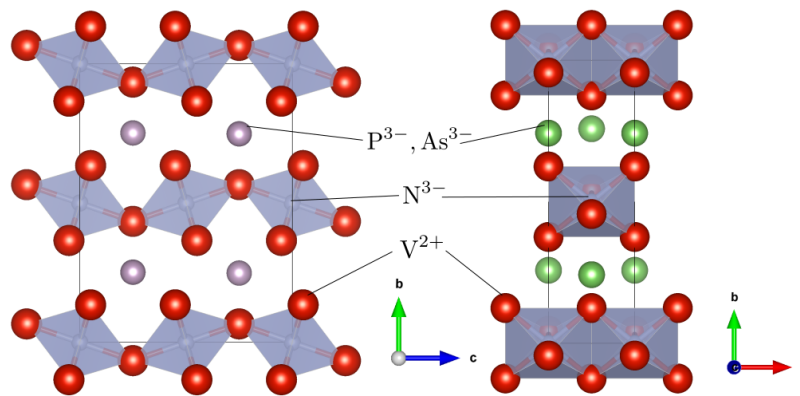


Figura 4. Esquemas de las estructuras anti-post-perovskitas V_3BN ($B = P$ y As) vistas a lo largo de las direcciones a y c . Las líneas negras indican la celda unitaria. Figura tomada y modificada de⁶⁰ con el software VESTA⁶¹.

La familia también dispone del reporte del cristal V_3AuN en diferentes repositorios⁶², sien-

⁵⁸ Wang y Ohgushi, ver n. 2; Wang et al., “High-pressure effects in anti-post-perovskite superconductors V_3PnNx ($Pn = P, As$)”, ver n. 3.

⁵⁹ Wang y Ohgushi, ver n. 2.

⁶² Jain et al., ver n. 32; Persson, ver n. 4.

do el único miembro con simetría cúbica $Pm\bar{3}m$. A continuación, revisaremos este reporte a detalle.

1.6. Antiperovskita V_3AuN

En la fig. 5 se muestra la coordinación espacial de los átomos que conforman la estructura antiperovskita ideal de V_3AuN . El sitio B se encuentra ocupado por átomos de Oro (esferas amarillas), los cuales se ubican en el centro de la celda unitaria. El sitio X se encuentra ocupado por átomos de Nitrógeno (esfera Azul) ubicados en las esquinas de la celda unitaria y con lo cual, cada esquina es compartida por 8 celdas vecinas, es decir, cada esfera aporta $1/8$ de N a la fórmula unitaria y en el sitio A, se encuentra ocupado por átomos de Vanadio (esferas rojas), los cuales forman un poliedro regular del tipo octaedro centrado en el átomo de Nitrógeno. Cada átomo situado en los vértices del octaedro, es compartido por dos celdas vecinas, debido a la ubicación del átomo en la cara de la celda, por tanto, cada esfera aporta $1/2$ de V a la fórmula unitaria⁶³. La estructura antiperovskita ideal es de fase cúbica, donde su grupo de simetría es 221 , denominado $Pm\bar{3}m$ en la notación de Hermann-Mauguin, contando con 48 operaciones de simetría. Debido a esto, esta fase es precisamente denominada como una fase de alta simetría y/o alta temperatura⁶⁴.

⁶³ Jain et al., ver n. 32; Persson, ver n. 4.

⁶⁴ HT Stokes, DM Hatch y BJ Campbell. "FINDSYM". En: *ISOTROPY Software Suite, iso. byu. edu* (2017); Harold T Stokes y Dorian M Hatch. "FINDSYM: program for identifying the space-group symmetry of a crystal". En: *Journal of Applied Crystallography* 38.1 (2005), págs. 237-238. URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889804031528>.

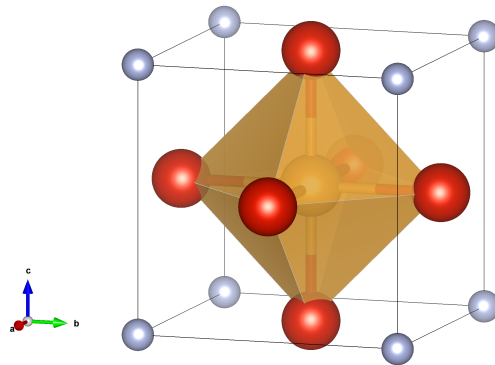


Figura 5. Celda unitaria de V_3AuN con estructura tipo Anti-perovskita. En rojo, amarillo y azul se muestran los átomos de Vanadio, Oro y Nitrógeno, respectivamente. Figura realizada con el software VESTA⁶⁵.

1.7. Antiferromagnetismo no colineal

Los materiales magnéticos se encuentran constituidos por elementos puros, aleaciones o compuestos, con átomos donde sus orbitales d - y f - se encuentran parcialmente llenos, dotando a los materiales con propiedades únicas caracterizadas por su respuesta a la presencia de un campo magnético o la susceptibilidad magnética. Los átomos magnéticos están situados principalmente en tres grupos en la tabla periódica, los metales de transición, las tierras raras y los elementos actínidos. Otra característica importante de estos materiales es el momento magnético, debido a su utilidad en la clasificación de los mismos por medio de la interacción de intercambio, la cual nos brinda información del orden de los momentos magnéticos entre ellos, de esta forma podemos encontrar la fase ferro -o antiferromagnética donde la interacción de intercambio es positiva o negativa respectivamente. La fase ferromagnética se caracteriza por poseer todos los momentos magnéticos en un dominio orientados entre ellos, mientras que la fase antiferromagnética, los momentos magnéticos se agrupan en subredes con los momentos magnéticos

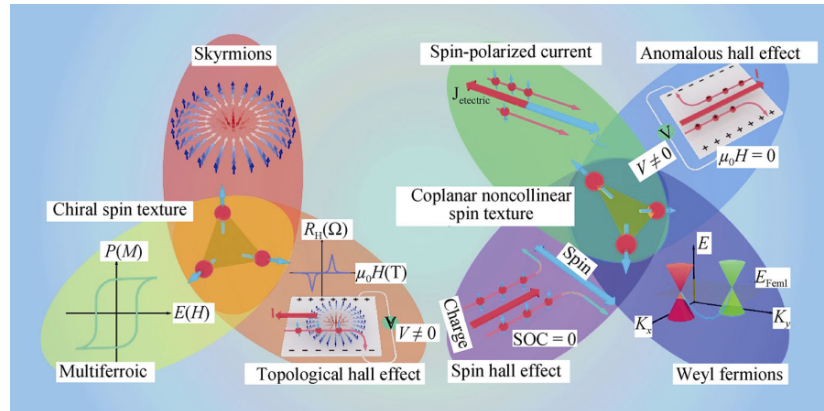


Figura 6. Esquema de los fenómenos y estructuras físicas en texturas de espín quiral y no colinear coplanar. Imagen tomada de Qin(2020)⁶⁷

antiparalelos⁶⁶. Además, esta fase puede llegar a tener un grado de complejidad más alto en algunos sistemas, permitiendo más grados de libertad en los momentos magnéticos, esta nueva disposiciones de los momentos magnéticos es conocida como no colineal. El antiferromagnetismo no colineal o sistemas de espín frustrado ha logrado llamar la atención tanto de los investigadores teóricos como de los experimentales debido a sus estados fundamentales no convencionales y la dinámica de espín como los líquidos de espín⁶⁸, espinemática⁶⁹ y el hielo de espín⁷⁰. Este tipo de magnetismo dispone de ordenamientos completamente bidimensionales como las redes de Kagomé y tridimensionales

⁶⁶ Tapan Chatterji. *Neutron Scattering from Magnetic Materials*. 1.ª ed. Elsevier Science, 2006. URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=f0a9a89a072d1c6ad47a02c261621b37>.

⁶⁸ Barbara Goss Levi. “New candidate emerges for a quantum spin liquid”. En: *Phys. Today* 60.2 (2007), pág. 16; JT Chalker y JFG Eastmond. “Ground-state disorder in the spin-1/2 kagomé Heisenberg antiferromagnet”. En: *Physical Review B* 46.21 (1992), pág. 14201. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.14201>.

⁶⁹ John T Chalker, Peter CW Holdsworth y EF Shender. “Hidden order in a frustrated system: Properties of the Heisenberg Kagomé antiferromagnet”. En: *Physical review letters* 68.6 (1992), pág. 855. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.855>.

⁷⁰ J Snyder et al. “How ‘spin ice’ freezes”. En: *Nature* 413.6851 (2001), págs. 48-51. URL: <https://doi.org/10.1038/35092516>; Arthur P Ramirez et al. “Zero-point entropy in ‘spin ice’”. En: *Nature* 399.6734 (1999), págs. 333-335. URL: <https://doi.org/10.1038/20619>.

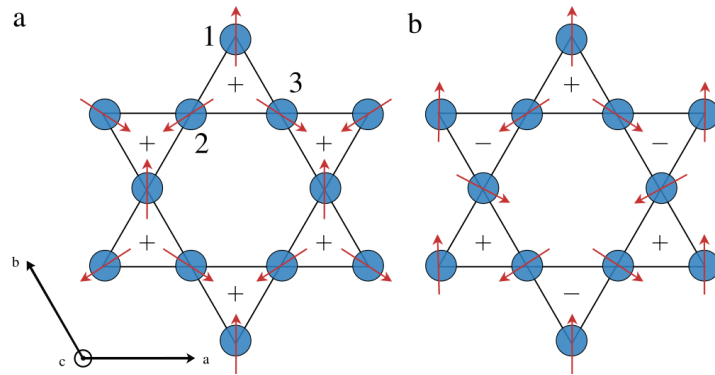


Figura 7. Red Kagomé con espines dispuestos en dos configuraciones diferentes. (a) La estructura Γ_{4g} que es la configuración del estado fundamental para la jarosita de hierro. El arreglo de espín tiene una quiralidad vectorial positiva uniforme, indicada por el + dentro de cada celda triangular. (b) Disposición de espín alternativa con quiralidad vectorial escalonada, conocida como estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

como la red de pirocloro. La red de Kagomé es bien conocida por ser la red bidimensional con mayor frustración, los espines se acoplan antiferromagnéticamente y se localizan en los vértices de los triángulos que comparten las esquinas que forman la red, ver fig. 7. Los espines en cada red triangular se orientan a 120° entre ellos, esta configuración nace de la competencia entre las interacciones de intercambio de los vecinos cercanos, una forma de clasificar estas configuraciones es con la quiralidad.

La quiralidad se refiere a la situación en la que un objeto y su imagen reflejada no pueden superponerse entre sí, bajo ninguna rotación o traslación espacial. Además, la quiralidad en estados estables ha conservado la simetría de inversión temporal (time reversal symmetry en inglés), es decir, los objetos quirales de tipo derecho, siguen siendo de tipo derecho bajo la operación de simetría de inversión de tiempo. La quiralidad magnética hace referencia a la quiralidad de estados ordenados por espín o texturas de espín (a escala atómica o mesoscópica). Esta quiralidad suele ocurrir en subredes magnéticas centrosimétricas mientras que sus redes cristalográficas son quirales, pero no es todos los casos⁷¹. En

⁷¹ Sang-Wook Cheong y Xianghan Xu. "Magnetic chirality". En: *npj Quantum Materials* 7.1 (2022), págs. 1-6. URL: <https://doi.org/10.1038/s41535-022-00447-5>.

la red triangular puede determinarse etiquetando de alguna manera arbitraria los espines como \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 y \mathbf{S}_3 , y operando como se muestra a continuación

$$\mathbf{K}_\mu = \frac{2}{3\sqrt{3}} (\hat{\mathbf{S}}_1 \times \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_2 \times \hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_3 \times \hat{\mathbf{S}}_1). \quad (36)$$

Para las texturas de espín coplanares, este vector es perpendicular a la red de Kagomé con amplitud de +1 o -1. Las redes triangulares tienen quiralidad vectorial positiva o negativa si los espines giran en el sentido de las agujas del reloj o en sentido contrario a las agujas del reloj respectivamente, cuando se atraviesa el átomo magnéticamente activo con el vector de propagación magnética $\mathbf{k} = (0, 0, 0.5)^{72}$, ver fig. 7. También podemos definir la quiralidad escalar, dada como

$$\mathbf{K}_s = \mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3). \quad (37)$$

La quiralidad escalar permite determinar el nivel de bidimensionalidad del sistema, haciéndose diferente de cero indica que los espines no salen del plano⁷³. Por otra parte, la frustración magnética también es inducida por la anisotropía de espín que surge de la interacción de Dzyaloshinskii-Moriya (DM)⁷⁴. La interacción DM, se puede describir como una perturbación en el Hamiltoniano de espín de Heisenberg, está presente si no hay cen-

⁷² A. Zorko et al. “Negative-vector-chirality 120° spin structure in the defect- and distortion-free quantum kagome antiferromagnet $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3$ ”. En: *Phys. Rev. B* 100 (14 2019), pág. 144420. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.144420. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.144420>.

⁷³ K. Matan et al. “Dzyaloshinskii-Moriya interaction and spin reorientation transition in the frustrated kagome lattice antiferromagnet”. En: *Phys. Rev. B* 83 (21 2011), pág. 214406. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.214406. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.214406>.

⁷⁴ Kittiwit Matan et al. “Spin Waves in the Frustrated Kagomé Lattice Antiferromagnet $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ”. En: *Physical review letters* 96.24 (2006), pág. 247201. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.247201>; Daniel Grohol et al. “Spin chirality on a two-dimensional frustrated lattice”. En: *Nature materials* 4.4 (2005), págs. 323-328. URL: <https://doi.org/10.1038/nmat1353>; Taner Yildirim y A Brooks Harris. “Magnetic structure and spin waves in the Kagomé jarosite compound $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ”. En: *Physical Review B* 73.21 (2006), pág. 214446. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.214446>.

tro de inversión entre los sitios magnéticos. Un detalle interesante es la relación lineal entre su fuerza y el acoplamiento espín-órbita⁷⁵. Se ha observado experimentalmente en cupratos de perovskita con espín frustrado⁷⁶, la estructura antiferromagnética de pirocloro Cu_4O_3 ⁷⁷, e imanes basados en moléculas⁷⁸. Los cálculos microscópicos de la interacción DM en la red de Kagomé han sido realizados por Elhajal et al.⁷⁹ aplicando la formulación de Moriya⁸⁰. Para una primera aproximación, el Hamiltoniano de espín está dado por:

$$\hat{H} = \sum_{nn} [J_1 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] + \sum_{nnn} J_2 \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_l + \sum_{n_{\perp} n_{\perp}} J_{\perp} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n, \quad (38)$$

donde \sum_{nn} y \sum_{nnn} indica suma sobre pares de vecinos cercanos en los planos y siguientes vecinos cercanos, respectivamente. Mientras que $\sum_{n_{\perp} n_{\perp}}$ denota la suma de pares de vecinos más cercanos fuera del plano. J_1 y J_2 son las interacciones de intercambio de los vecinos cercanos y los siguientes vecinos más cercanos, D_{ij} es el vector DM definido en

-
- ⁷⁵ Maged Elhajal, Benjamin Canals y Claudine Lacroix. “Symmetry breaking due to Dzyaloshinsky-Moriya interactions in the kagomé lattice”. En: *Physical Review B* 66.1 (2002), pág. 014422. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.014422>; Igor Dzyaloshinsky. “A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics”. En: *Journal of physics and chemistry of solids* 4.4 (1958), págs. 241-255. URL: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3); Tôru Moriya. “Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism”. En: *Physical review* 120.1 (1960), pág. 91. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91>.
- ⁷⁶ D Coffey, TM Rice y FC Zhang. “Dzyaloshinskii-Moriya interaction in the cuprates”. En: *Physical Review B* 44.18 (1991), pág. 10112. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.10112>.
- ⁷⁷ Maged Elhajal, Benjamin Canals y Claudine Lacroix. “Ordering in pyrochlore compounds due to Dzyaloshinsky–Moriya interactions: the case of Cu_4O_3 ”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.11 (2004), S917. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/11/049>.
- ⁷⁸ Mihai A Gîrțu et al. “Glassiness and canted antiferromagnetism in three geometrically frustrated triangular quantum Heisenberg antiferromagnets with additional Dzyaloshinskii-Moriya interaction”. En: *Physical Review B* 61.6 (2000), pág. 4117. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.4117>.
- ⁷⁹ Elhajal, Canals y Lacroix, “Symmetry breaking due to Dzyaloshinsky-Moriya interactions in the kagomé lattice”, ver n. 75.
- ⁸⁰ Moriya, ver n. 75.

un eje local, y J_{\perp} es el acoplamiento entre capas.

Frustración Geométrica: La frustración en física hace referencia a una competencia de fuerzas que no logran satisfacerse simultáneamente. La frustración se encuentra presente en algunos materiales magnéticos debido a la competencia en las interacciones de intercambio de los momentos magnéticos. Esta frustración lleva a que no exista un estado fundamental único, sino una variedad de estados similares de baja energía del sistema, es decir, el estado fundamental está degenerado⁸¹.

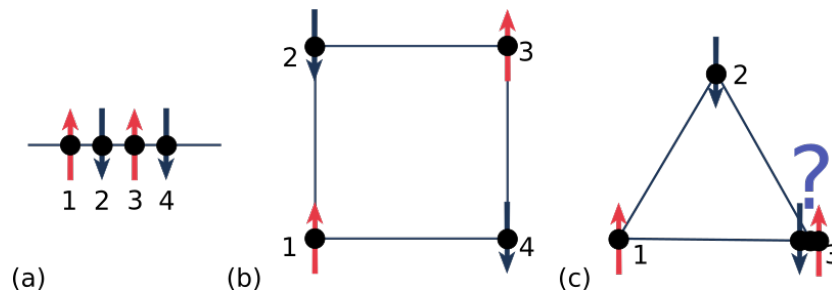


Figura 8. Redes antiferromagnéticas (AFM). (a) Red lineal. (b) Red cuadrada. (c) Red triangular.

En la literatura se han reportado diferentes tipos de ordenamientos antiferromagnéticos, algunos de estos dependientes de la geometría de la red. Con una breve exploración del antiferromagnetismo en diferentes tipos de redes, como lo son la red lineal o cuadrada, en la figura 8, es fácil cumplir con el requisito de los espines antiparalelos para los vecinos cercanos. Sin embargo, en una red triangular, ver figura 8c, no es tan intuitivo determinar la configuración de los espines, ya que, si dos espines adyacentes se colocan antiparalelos, el tercer espín se enfrenta al dilema de qué interacción satisfacer, ya que independientemente de la elección uno de los dos vecinos no verá minimizada su energía. De esta forma, la geometría de algunas redes puede frustrar el orden de los espines, llevando a que el magnetismo colineal no describa con éxito estas interacciones de intercambio. Así en-

⁸¹ Fruchart y F. Bertaut, ver n. 28.

tonces, el sistema se ve obligado a inclinar los momentos magnéticos 120° entre ellos para satisfacer las interacciones de intercambio y minimizar la energía. Esta nueva orientación de los momentos magnéticos forman un estado base con un ordenamiento no colineal en la estructura magnética triangular⁸².

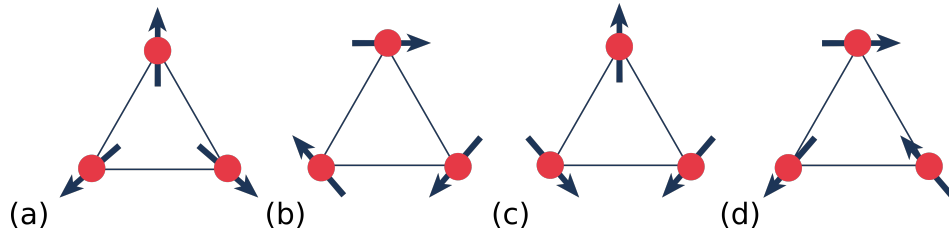


Figura 9. Estructura de espín triangular antiferromagnética coplanar no colineal. (a) ordenamiento Γ_{4g} . (b) ordenamiento Γ_{5g} . (c) ordenamiento Γ_{6g} en y (d) ordenamiento Γ_{6g} en x.

La frustración geométrica también se ha visto presente en la estructura antiperovskita, la familia con mayor número de reportes en la literatura es la antiperovskita cúbica Mn_3NiN con los ordenamientos Γ_{4g} y Γ_{5g} , ver fig. 9. Experimentalmente, han sido reportados con difracción de neutrones y teóricamente a través de cálculos computacionales⁸³. Los fenómenos asociados al magnetismo no colineal reportados en la familia van desde el Piezomagnetismo gigante⁸⁴, la conductividad anómala de Hall⁸⁵ y spin-torque switching⁸⁶, fenómenos presentes en la recopilación de Qin *et al* y presentados en la fig. 6. Otro material

⁸² Peter Weinberger. "What is Noncollinear Magnetism?" En: *Current Problems in Condensed Matter*. Springer, 1998, págs. 87-93.

⁸³ Fruchart y F Bertaut, ver n. 28; Zhou et al., "Spin-order dependent anomalous Hall effect and magneto-optical effect in the noncollinear antiferromagnets Mn_3XN with $X = \text{Ga}, \text{Zn}, \text{Ag},$ or Ni ", ver n. 31.

⁸⁴ Boldrin et al., ver n. 1.

⁸⁵ Gurung et al., ver n. 1.

⁸⁶ Gautam Gurung, Ding-Fu Shao y Evgeny Y. Tsybmal. "Spin-torque switching of noncollinear antiferromagnetic antiperovskites". En: *Phys. Rev. B* 101 (14 2020), pág. 140405. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.140405>.

al cual prestar atención es Mn_3Sn , ya que dispone de la misma simetría que la antiperovskita Mn_3NiN lo que permite la presencia de fenómenos magnéticos similares, el material dispone de los ordenamientos antiferromagnéticos no colineales Γ_{6gx} y Γ_{6gy} , los cuales esperamos explorar en la investigación⁸⁷.

⁸⁷ M.T. Suzuki et al. “Cluster multipole theory for anomalous Hall effect in antiferromagnets”. En: *Phys. Rev. B* 95 (9 2017), pág. 094406. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.094406. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.094406>.

Entendimiento de la estructura cristalina de la antiperovskita antiferromagnética

V_3AuN

En este capítulo nuestro objetivo es estudiar la estructura cristalina y magnética de la antiperovskita V_3AuN , comenzando por determinar el estado fundamental más estable, investigando entre los arreglos con el octaedro centrado en Oro y el Nitrógeno. Adicionalmente, estudiaremos la posibilidad de una fase anti-postperovskita en el material. También, detallamos el estado base, con la estructura magnética y los diferentes ordenamientos antiferromagnéticos posibles que la componen. Finalmente, se determinará la estabilidad dinámica a través del análisis de la dispersión de fonones.

2.1. Detalles computacionales

Los cálculos ejecutados en el desarrollo de este trabajo de investigación fueron realizados en la implementación de la teoría funcional de la densidad en VASP⁸⁸. Los electrones del núcleo y de valencia fueron representados por el método Projected-Augmented Waves (PAW)⁸⁹. Las configuraciones electrónicas consideradas en los pseudo-potenciales para los cálculos fueron V: ($3p^63d^44s^1$, versión 07Sep2000), Au: ($6s^15d^{10}$, versión 04Oct2007) y N: ($2s^22p^3$, versión 08Abr2002). La energía de correlación-intercambio fue representada dentro de la parametrización de la aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation GGA-PBEsol)⁹⁰. La energía de los electrones de los orbitales V:3d fue corregida considerando DFT+ U , formalismo propuesto por Liechtenstein⁹¹ usando

⁸⁸ Kresse y Furthmüller, ver n. 34; Kresse y Joubert, ver n. 34.

⁸⁹ P. E. Blöchl. "Projector augmented-wave method". En: *Phys. Rev. B* 50 (24 1994), págs. 17953-17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.

⁹⁰ Perdew et al., ver n. 46.

⁹¹ Liechtenstein, Anisimov y Zaanen, ver n. 50.

un valor de $U = 3.0$ eV para el Vanadio⁹². La periodicidad del cristal fue representada utilizando funciones de Bloch con una malla de puntos k Monkhorst-Pack⁹³ de $8 \times 8 \times 8$, la energía de corte fue establecida en 800eV y la tolerancia en el valor de las fuerzas fue tal que el error fuera menor a $0.001 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$.

2.2. Exploración de los parámetros de convergencia: Energía de corte y malla de puntos- k en DFT

La nueva era tecnológica trajo consigo nuevas maneras de abordar las problemáticas, encontrándose la investigación computacional, las diferencias de la investigación teórica y computacional, se encuentran bien definidas, mientras que los cálculos teóricos implican integrales sobre espacios continuos, sumas infinitas y conjuntos de bases, el trabajo computacional realiza integraciones numéricas como sumas ponderadas sobre cuadrículas finitas y cortes de series infinitas⁹⁴. Donde la frontera de estos cálculos recibe el nombre de precisión. Se debe agregar que en nuestro caso, los cálculos mecánico cuánticos, nuestro objetivo es obtener resultados tan precisos como sea posible al menor costo computacional. Esto se debe a que pequeños errores pueden escalar durante los cálculos y desviar los resultados. De esta forma se estudiaron dos parámetros que son la energía de corte y la malla de puntos k, parámetros necesarios para lograr exitosamente un cálculo computacional en VASP. Cabe destacar que estos parámetros son independientes entre

⁹² Lei Wang, Thomas Maxisch y Gerbrand Ceder. "Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework". En: *Phys. Rev. B* 73 (19 2006), pág. 195107. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.195107. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.195107>; NJ Szymanski et al. "Electronic and optical properties of vanadium oxides from first principles". En: *Computational Materials Science* 146 (2018), págs. 310-318. URL: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.01.048>.

⁹³ Hendrik J. Monkhorst y James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations". En: *Phys. Rev. B* 13 (12 1976), págs. 5188-5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.

⁹⁴ Vanpoucke Danny. *VASP-tutor: Convergence testing... step 0 in any computational project*. 2018. URL: <https://dannyvanpoucke.be/vasp-tutor-convergence-testing-en/> (visitado 20-10-2020).

ellos, es decir, no es necesario conocer el valor de convergencia de cualquiera para determinar el faltante.

2.2.1. Energía de corte: El proceso para determinar la energía de corte en nuestros cálculos, consistió en realizar una serie de cálculos auto-consistentes, donde se varía la misma, mientras el resto de parámetros (explicados anteriormente) se mantienen fijos. Para este proceso se eligió una malla de puntos k de $8 \times 8 \times 8$ debido a la simetría cúbica del cristal de interés, se decidió este tamaño considerablemente grande debido a la naturaleza metálica del cristal. El rango considerado para el estudio de la energía de corte, se comprende desde 400 eV hasta 1000 eV, el cual se recorrerá en pasos de 100 eV. Los resultados se muestran en la fig. 10.

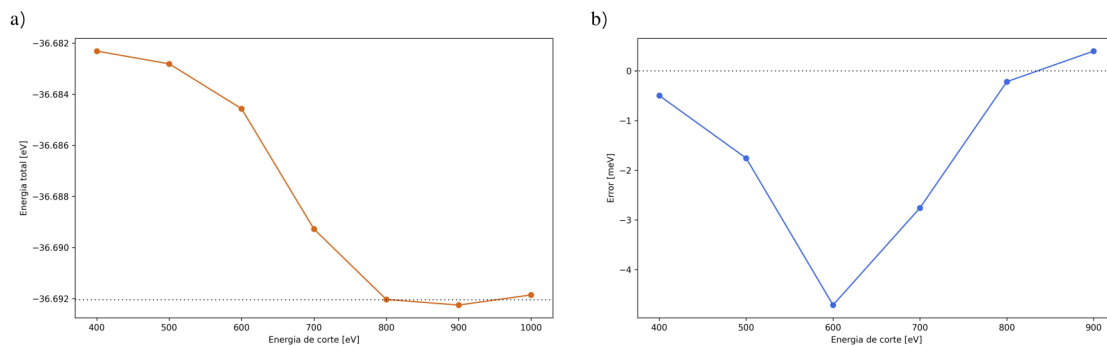


Figura 10. Cálculo autoconsistente de la energía de corte en la antiperovskita V_3AuN para el ordenamiento antiferromagnético Γ_{4g} . a) Energía total del sistema en función de la energía de corte. b) Error de la energía de corte (error = $E_{i+1} - E_i$) en función de la energía de corte

La fig. 10a muestra la energía total del sistema como función de la energía de corte, donde se aprecia como la energía total tiende a converger en -36.692 eV, para el rango entre 800 eV y 1000 eV en la energía de corte. De modo que desde 800 eV se empiezan a evidenciar variaciones despreciables en la energía total del sistema, debido a que son menores a 1 meV, consiguiéndose un estado base más estable a partir de este valor. Para corroborar

esta afirmación en la fig. 10b se muestra el error de la energía total con respecto a la energía de corte, entendiéndose el error como la diferencia entre la energía total actual y su siguiente valor, es decir, $\text{error} = E_{i+1} - E_i$. A partir de los 800 eV se puede apreciar como el error con el valor de la energía total obtenida para 900 eV en la energía de corte es menor a 1 meV, donde se corrobora su estatus como el valor de convergencia. Eligiéndose el valor de 800 eV como el valor de la energía de corte que maximizará la precisión y minimizará el costo computacional en la antiperovskita $V_3\text{AuN}$.

2.2.2. Malla de puntos k : El proceso para determinar la malla de puntos k es idéntico al realizado con la energía de corte, exceptuando que en este caso se eligió una energía de corte fija de 500 eV. El rango en el cual se varió la malla de puntos k está comprendido desde una malla $8 \times 8 \times 8$ hasta una $20 \times 20 \times 20$ en pasos de 2 puntos para cada dirección en cada cálculo, es decir, hubo una variación de $2 \times 2 \times 2$ para cada cálculo. Los resultados se pueden apreciar en la fig. 11.

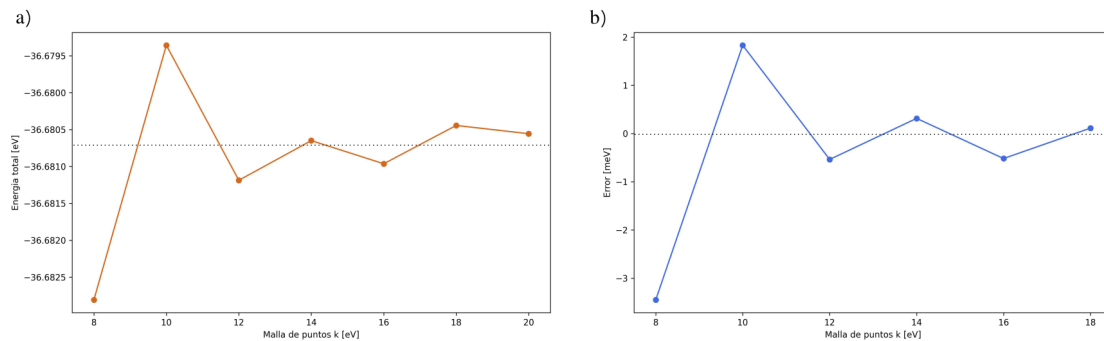


Figura 11. Cálculo auto-consistente de la malla de puntos k en la antiperovskita $V_3\text{AuN}$ para el ordenamiento Antiferromagnético Γ_{4g} . a) Energía total del sistema en función de la malla de puntos k . b) Error de la energía total ($\text{error} = E_{i+1} - E_i$) en función de la malla de puntos k .

En la fig. 11 se puede apreciar a la izquierda la energía total del sistema como una función de la malla de puntos k , en donde se alcanza a distinguir que la gráfica empieza a converger desde la malla $12 \times 12 \times 12$ en adelante. Como se explicó anteriormente, desde esta

mallas las variaciones de la energía total se pueden comenzar a considerar despreciables, debido a que son menores a 1 meV. La fig. 11b muestra el error de la energía con respecto a la malla, evidenciándose con mayor claridad que se cumple el criterio de convergencia para la malla de puntos k de $12 \times 12 \times 12$, siendo esta la malla que reducirá el costo computacional y aumentará la precisión en los cálculos de la antiperovskita V_3AuN .

2.3. Relación con sus antecedentes: V_3AuN

Nuestro objeto de estudio difiere del reportado en la literatura por Kristin Persson en dos aspectos fundamentales, siendo el primero la ubicación de los aniones en la celda unitaria y el segundo el ordenamiento magnético⁹⁵. La estructura que proponemos intercambia los sitios del Oro (Au) y el Nitrógeno (N) en la celda unitaria, permitiendo que el Nitrógeno se encuentre en el centro de la celda, mientras el Oro en las esquinas de la misma, los dos arreglos se pueden apreciar en la fig. 12a, ubicando en la parte superior el arreglo del Oro en el centro y en la parte inferior el arreglo con el Oro en las esquinas. La propuesta se basa en la disposición aniónica de otras familias en la estructura, como la basada en Manganeso⁹⁶. El reporte realizado por Kristin Persson corresponde a un cálculo computacional con DFT en VASP, como se ha mencionado, la herramienta permite determinar el estado fundamental del sistema entregado, pero no garantiza que el arreglo corresponda a la simetría con menor energía posible. Entonces, para determinar el estado de menor energía entre los dos arreglos presentes, se realizaron cálculos de optimización estructural en la fase ferromagnética, este tipo de cálculos se mencionó en la Sec. 1.4.3.

⁹⁵ Jain et al., ver n. 32; Persson, ver n. 4.

⁹⁶ Fruchart y F. Bertaut, ver n. 28.

Tabla 1. Energía del estado fundamental y parámetro de red resultantes en la relajación estructural de la antiperovskita V_3AuN para los arreglos Au-centrado y N-centrado en la fase ferromagnética con magnetismo colineal.

V_3AuN	a (Å)	Energía (eV)	Ref.
Au-centrado	5.025	-23.766	Este trabajo
	4.879	-27.743	97
N centrado	4.012	-35.937	Este trabajo

Los resultados de la optimización estructural respecto al sitio de los aniones en la estructura se muestran en la Tabla 1. El arreglo con el Oro centrado posee un parámetro de red $a = 5.025$ Å, el cual difiere en un 2.9% con el reportado ($a = 4.879$ Å) esta pequeña variación puede atribuirse al cambio del pseudopotencial o la consideración en nuestro caso del parámetro U en los cálculos. Para el arreglo del Nitrógeno en el centro de la celda, el parámetro de red se contrajo hasta $a = 4.012$ Å, con un cambio igual a $\Delta = 1.013$ Å respecto al arreglo con el Oro centrado. Los sistemas en sus posiciones de equilibrio pueden apreciarse en la fig. 12a. Así mismo, cabe analizar la energía total de los sistemas, teniendo en cuenta que corresponde a la energía del estado base, para el arreglo con el átomo de Oro en el centro, el valor se encuentra en -23.766 eV, mientras que el arreglo con el Nitrógeno en el centro dispone de una energía igual a -35.937 eV, con una diferencia de $\Delta E = 12.171$ eV. Nuestros resultados muestran como el arreglo con el Nitrógeno en el centro de la estructura, es considerablemente más bajo en energía con respecto a la estructura con el Oro en el centro. Resultado que coincide con otras familias en la estructura como los observados en Mn_3BN donde $B = Ni, Sn, Ge, Ga$ y Pt ⁹⁸.

Por otra parte, se estudió la estructura magnética, debido a los reportes en otras familias,

⁹⁸ Fruchart y F. Bertaut, ver n. 28.

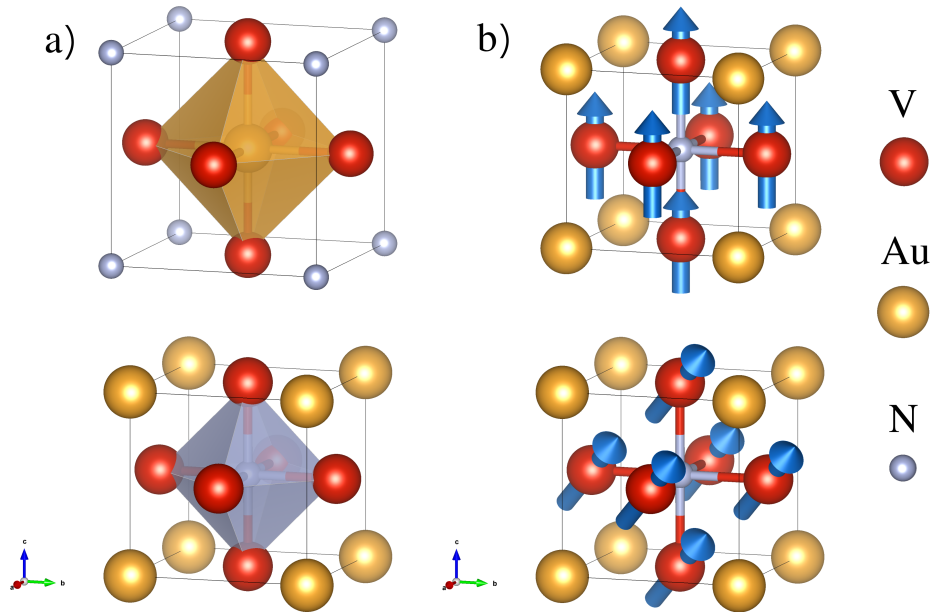


Figura 12. Antiperovskita V_3AuN . a) Parte superior: Oro en el centro del octaedro; Parte inferior; Nitrógeno en el centro del octaedro. b) Ordenamiento ferromagnético. Parte superior: magnetismo colineal. Parte inferior: magnetismo no colineal en el plano [111].

como la basada en Manganeso⁹⁹, con estructuras más sofisticadas como el antiferromagnetismo no colineal, explorando la posibilidad de encontrar el magnetismo mencionado en la familia basada en Vanadio. Sin embargo, Kristin Persson ha reportado un ordenamiento ferrimagnético colineal, sin especificar la naturaleza del mismo. Así que, exploremos la estabilidad del estado fundamental para el ordenamiento ferromagnético con magnetismo colineal y no colineal, a través de relajaciones iónicas y electrónicas, para así lograr tener una estimación del impacto del magnetismo en el material. La fase ferromagnética se eligió debido a la facilidad de representar el ordenamiento en el magnetismo no colineal. La fig. 12b, muestra en el ordenamiento ferromagnético colineal y no colineal, arriba y abajo respectivamente, cabe aclarar que el ordenamiento ferromagnético no colineal se encuentra sobre el plano [111]. La relajación de V_3AuN en la fase ferromagnética

⁹⁹ Fruchart y F. Bertaut, ver n. 28.

con magnetismo no colineal, mostró un cambio de 2 mÅ en el parámetro de red, respecto a la relajación colineal reportada en la Tabla 1. Además, la energía total con el magnetismo no colineal es $E = -36.313$ eV, encontrándose por debajo de la energía del arreglo con magnetismo colineal, con una diferencia de $\Delta E = 376$ meV, mostrando como los grados de libertad adicionales permitidos en el magnetismo no colineal llevan a la estructura a una mayor estabilidad. Por tanto, nuestros resultados muestran como el estado fundamental de la antiperovskita V_3AuN en la fase ferromagnética no colineal es más estable que su contraparte con magnetismo colineal. Resultado que coincide con lo observado en Mn_3BN con (B = Ni, Sn, Ge, Ga y Pt)¹⁰⁰.

2.4. Análisis de la posible estructura anti-postperovskita

Como se ha mencionado anteriormente, la familia de Vanadio V_3BN ha sido observada en la estructura anti-postperovskita por capas con grupo espacial ortorrómbico $Cmcm$. En este apartado exploraremos la posibilidad de la aparición de la fase anti-postperovskita en V_3AuN . Para esto, consideramos los compuestos V_3BN (B = P, As, Sb y Au), para los cuales se optimizaron y compararon sus estructuras cristalinas en los grupos espaciales de alta simetría $Cmcm$ y $Pm\bar{3}m$ en la fase Ferromagnética. La Tabla 2 muestra el valor de la energía total calculada por unidad fórmula eV·f.u.⁻¹ en el V_3BN donde B = P, As, Sb y Au para las antiperovskitas cúbicas y las anti-postperovskita $Cmcm$. Para este caso, el parámetro de Hubbard 'U' tomo el valor 2.0 eV para los sitios de Vanadio, debido a las dificultades presentadas con U = 3 eV en la fase $Cmcm$. Como se puede observar para el sitio P la diferencia de energía es bastante grande, cerca de $\Delta E = 1.586$ eV. En cuanto aumenta el radio atómico (r_A), al pasar de P a Sb, la diferencia de energía se reduce, sugiriendo una posible condensación de la antiperovskita en la simetría cúbica. Tan pronto como llegamos al sitio de Au, la diferencia de energía es $\Delta E = -603$ eV, lo que confirma la existencia

¹⁰⁰ Fruchart y F. Bertaut, ver n. 28.

de la fase $Pm\bar{3}m$ como estado fundamental. Este resultado se ve reforzado con la estimación realizada por el factor de tolerancia de Goldschmidt, el cual presenta gran precisión en sistemas aislantes, y si bien nuestro sistema es metálico, su valor se considera más bien una estimación.

Tabla 2. Energía total por fórmula iónica, en $\text{eV}\cdot\text{f.u.}^{-1}$, calculada para las estructuras antiperovskita $Pm\bar{3}m$ y anti-postperovskita $Cmcm$ en la familia V_3AN , con $A = \text{P, As, Sb y Au}$. Los valores de energía total están organizados siguiendo el radio atómico del sitio A , r_A en pm, también presentado. Aquí, se consideró un $U = 2.0$ eV para el sitio V. La diferencia de energía se toma como $\Delta E = E_{Pm\bar{3}m} - E_{Cmcm}$. El factor de tolerancia de Goldschmidt, t ,¹⁰¹ se calculó considerando el radio atómico informado por E. Clementi *et al.* con $r_V = 171$ pm y $r_N = 56$ pm¹⁰².

Comp.	$Cmcm$	$Pm\bar{3}m$	ΔE	r_A	factor- t
V_3PN	-41.456	-39.920	+1.536	98	0.84
V_3AsN	-39.805	-38.997	+0.808	114	0.89
V_3SbN	-38.259	-38.072	+0.186	133	0.95
V_3AuN	-38.212	-38.815	-0.603	174	1.07

En las perovskitas, la fase $Cmcm$ es el resultado, en la mayoría de los casos, de un aumento de las rotaciones e inclinaciones octaédricas inducidas por la presión isotrópica aplicada a la fase ortorrómbica $Pnma$. Cuando las rotaciones superan un límite, cercano a los 26° , la red octaédrica de vértices compartidos se rompe y, para minimizar la entalpía, converge a una estructura de octaedros de aristas compartidas en las que las capas octaédricas están separadas por capas del sitio B¹⁰³, ver fig. 4. En otros compuestos, como CaIrO_3 , donde el radio del sitio X es pequeño en comparación con los octaedros formados por

¹⁰³ M O'keeffe, BG Hyde y Jan-Olov Bovin. "Contribution to the crystal chemistry of orthorhombic perovskites: MgSiO_3 and NaMgF_3 ". En: *Physics and Chemistry of Minerals* 4.4 (1979), págs. 299-305. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00307533>.

IrO_6 , la estructura cristaliza a presión atmosférica en la simetría postperovskita $Cmcm$ ¹⁰⁴. Por otra parte, en la estructura anti-postperovskita, estos resultados se pueden correlacionar con el tamaño del anión de la esquina, presentados en la Tabla 2, para los cual, un mayor tamaño del sitio X, representa menos espacio libre en el octaedro y menor es la tendencia a observar rotaciones octaédricas e inclinaciones en la estructura antiperovskita. Este último explica el estado fundamental de la fase cúbica en lugar de la estructura en capas $Cmcm$ en la antiperovskita V_3AuN . Así, la existencia de la fase anti-postperovskita en V_3BN , $B = \text{P, As y Sb}$ se explica en términos del factor de tolerancia en la estructura de la perovskita. Entonces, tan pronto como el sitio B se vuelve más pequeño, se esperan rotaciones octaédricas NV_6 más grandes hasta el punto en que el cristal no puede sostenerla estructura de esquina compartida, y luego, se espera una reorganización en la estructura en capas. Por tanto, explorar el sitio B con átomos grandes en V_3BN estabiliza y favorece la estructura cúbica de esquinas compartidas.

2.5. Estabilidad del ordenamiento magnético

Una vez confirmado el estado fundamental del material, con el Nitrógeno centrado en la celda unitaria, los parámetros de convergencia determinados (energía de corte y malla de puntos k) y la naturaleza no colineal del magnetismo, se procedió con la optimización de la estructura cristalina y magnética para encontrar el estado base más preciso posible. Este último cálculo implicó bastante poder computacional debido a la naturaleza del mismo, ya que para la optimización se deben permitir el movimiento de los iones, electrones y en este caso, los vectores de los momentos magnéticos de cada átomo de Vanadio, los

¹⁰⁴ C.L. McDaniel y S.J. Schneider. "Phase relations in the $\text{CaO-IrO}_2\text{-Ir}$ system in air". En: *Journal of Solid State Chemistry* 4.2 (1972), págs. 275-280. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(72\)90117-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(72)90117-X). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245967290117X>; Taku Tsuchiya y Jun Tsuchiya. "Structure and elasticity of $Cmcm$ CaIrO_3 and their pressure dependences: Ab initio calculations". En: *Phys. Rev. B* 76 (14 2007), pág. 144119. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.144119. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.144119>.

cuales cambian de dirección y magnitud, además que estos últimos pueden llegar a afectar las posiciones iónicas. Por tanto, se hace necesario brindar una dirección y magnitud inicial cercana al momento magnético deseado para cada átomo de Vanadio. Los ordenamientos antiferromagnéticos considerados en la investigación corresponden a Γ_{4g} y Γ_{5g} reportados en la antiperovskita Mn_3NiN ¹⁰⁵, además exploraremos la posibilidad de otros dos ordenamientos conocidos como $\Gamma_{6g,y}$ y $\Gamma_{6g,x}$ reportados en Mn_3Sn ¹⁰⁶. Este último par de ordenamientos se decidió estudiar debido a fuertes indicios de su posible existencia en la estructura antiperovskita, esto, debido a la similitud en el grupo espacial entre la antiperovskita Mn_3NiN y el intermetálico Mn_3Sn , la cual propicia la existencia por simetría de los ordenamientos AFM, también, se consideró el ordenamiento FM no colineal. Una vez se realizó la optimización a través de la relajación iónica y electrónica de la estructura cristalina y magnética, se corroboró que las fuerzas interatómicas fueran cero, cumpliéndose el teorema de Hellman-Feynman, y la convergencia de los momentos magnéticos en el ordenamiento esperado.

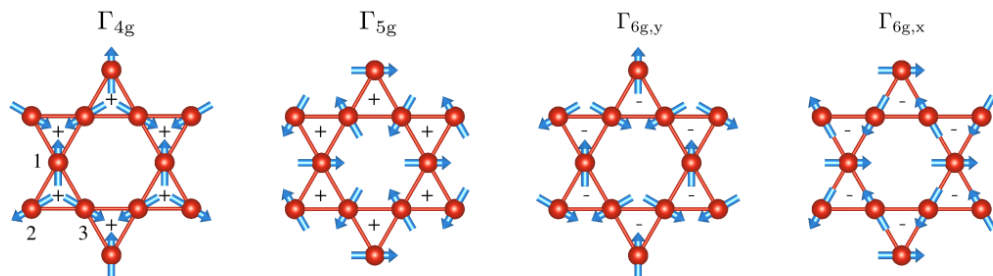


Figura 13. Redes de Kagomé generadas por los enlaces Vanadio-Vanadio para los ordenamientos magnéticos Γ_{4g} , Γ_{5g} , $\Gamma_{6g,y}$ y $\Gamma_{6g,x}$ de la antiperovskita V_3AuN . Los signos dentro de cada red triangular indican la quiralidad vectorial de la red, determinada con la ec.36. Figura realizada con el programa VESTA¹⁰⁷

¹⁰⁵ Fruchart y F. Bertaut, ver n. 28.

¹⁰⁶ Suzuki et al., ver n. 87.

Tabla 3. Vector y magnitud de los momentos magnéticos de los átomos de Vanadio para los ordenamientos antiferromagnéticos no colineales Γ_{4g} , Γ_{5g} , $\Gamma_{6g,y}$ y $\Gamma_{6g,x}$ en la antiperovskita cúbica V_3AuN .

Ordenamiento magnético	Átomo de V	Magnitud [μ_B]	Vectores		
			x	y	z
Γ_{4g}	1	1.789	1.461	-0.729	-0.729
	2		-0.730	1.461	-0.729
	3		-0.728	-0.729	1.461
Γ_{5g}	1	1.789	0.000	-1.264	1.265
	2		1.264	0.000	-1.265
	3		-1.265	1.265	0.000
Γ_{6gy}	1	1.788	-0.713	1.475	-0.713
	2		1.475	-0.713	-0.713
	3		-0.762	-0.762	1.427
Γ_{6gx}	1	1.789	1.232	-0.031	-1.295
	2		0.029	-1.232	1.295
	3		-1.263	1.265	0.000

De los sistemas relajados, se pudo observar invariancia en la simetría cristalina en todos los ordenamientos magnéticos, los cuales convergieron en la simetría cúbica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Además, el parámetro de red convergió en el mismo valor para todos los ordenamientos AFM, siendo $a = 4.028 \text{ \AA}$, con un volumen igual a $V = 65.39 \text{ \AA}^3$. Mostrando que los ordenamientos magnéticos no afectan la simetría cristalina de la estructura antiperovskita. Por otro lado, el estado FM se encuentra 300 meV por encima de los ordenamientos AFM, colocándose como un estado excitado del material. También, debemos destacar que el ordenamiento AFM Γ_{5g} , posee la energía más baja entre los ordenamientos considerados, siendo -36.691 eV , con una diferencia de 1 meV respecto a los otros ordenamientos, los cuales convergieron en la misma energía, evidenciando de esta manera el estado degenerado provocado por la frustración magnética. Estos resultados son consistentes con los reportes en la literatura, Fruchart *et al*, mostraron a través de difracción de electrones que el estado fundamental de la antiperovskita Mn_3BN ($B = Ni, Sn, Ge, Ga$ y Pt)

se encuentra degenerado¹⁰⁸. Además, Kodama *et al* reportaron que la estructura magnética puede ser representada como la combinación lineal de los ordenamientos magnéticos Γ_{5g} y Γ_{4g} por debajo de la temperatura de Neél¹⁰⁹.

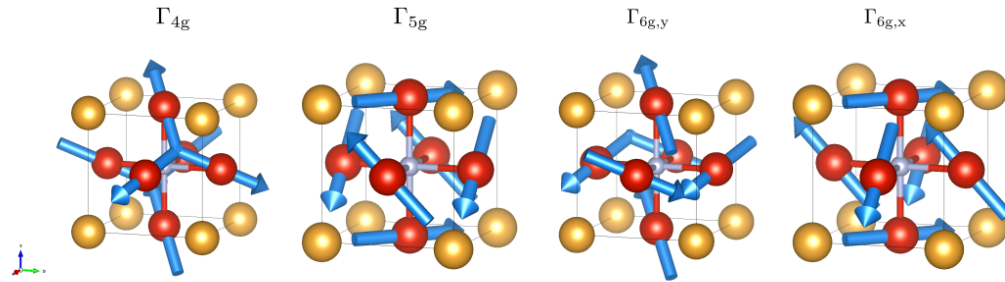


Figura 14. Ordenamientos antiferromagnéticos no colineales en la celda unitaria de la antiperovskita cúbica V_3AuN . De izquierda a derecha se encuentran los ordenamientos Γ_{4g} , Γ_{5g} , $\Gamma_{6g,y}$ y $\Gamma_{6g,x}$. Figura realizada con el programa VESTA¹¹⁰

En la estructura magnética optimizada se determinaron las direcciones y magnitud de los momentos magnéticos de cada átomo de Vanadio en la celda unitaria, los cuales se muestran en la tabla 3. La magnitud de los momentos magnéticos tiende al valor $1.798 \pm 0.001 \mu_B$. Una característica a determinar con los vectores de los momentos magnéticos es la quiralidad vectorial y coplanar, con las cuales tendremos información de la lateralidad y el grado de bidimensionalidad de cada arreglo. Como se mencionó en la Sec. 1.7, una red triangular tiene quiralidad vectorial positiva o negativa si los espines giran en el sentido de las agujas del reloj o en sentido contrario a las agujas del reloj, respectivamente, cuando se atraviesa el átomo magnéticamente activo con el vector de propagación magnética $\mathbf{k} = (0, 0, 0.5)$. En la fig. 13 se muestran las redes de Kagomé para los ordenamientos an-

¹⁰⁸ Fruchart y F. Bertaut, ver n. 28.

¹⁰⁹ K. Kodama et al. "Gradual development of Γ_{5g} antiferromagnetic moment in the giant negative thermal expansion material $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$ ($x \sim 0.5$)". En: *Phys. Rev. B* 81 (22 2010), pág. 224419. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.224419. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.224419>.

tiferromagnéticos no colineales, donde se señala la dirección del vector de quiralidad de cada red triangular con los signos + y -, indicando si son positivas o negativas, respectivamente, el vector quiral fue determinado con la ec. 36. Se observa que los ordenamientos Γ_{4g} y Γ_{5g} poseen quiralidad vectorial positiva, mientras que $\Gamma_{6g,y}$ y $\Gamma_{6g,x}$ poseen quiralidad vectorial negativa. Además, su organización en redes de Kagomé indica un grado de bidimensionalidad, lo que se corrobora con la ec.37, donde se hace cero para todos los ordenamientos, exceptuando el caso de Γ_{4g} el cual da 0.014, indicando un pequeño grado de tridimensionalidad. Las redes de Kagomé son producidas por las interacciones entre los Vanadios (V-V), los cuales forman redes de triángulos equiláteros de lados de 2.84 Å, comportamiento que también ha sido observado en otras antiperovskitas como las estudiadas por Gurung *et al.*¹¹¹. De manera que confirmamos la generación del magnetismo no colineal debido a las interacciones V-V, siendo las responsables de la geometría triangular, la cual propicia la frustración geométrica y por tanto, el antiferromagnetismo no colineal¹¹². La fig. 14 muestra los ordenamientos antiferromagnéticos dispuestos en la tabla 3 para la celda unitaria de la antiperovskita V_3AuN representados con la herramienta VESTA¹¹³, como se puede apreciar la disposición bidimensional de las redes de Kagomé en el material se encuentra sobre el plano (111), similarmente a lo observado en la familia de Mn por Gurung *et al.*¹¹⁴.

¹¹¹ Gurung, Shao y Tsymbal, ver n. 86.

¹¹² Weinberger, ver n. 82.

¹¹³ Koichi Momma y Fujio Izumi. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". En: *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011), págs. 1272-1276. URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.

¹¹⁴ Gurung, Shao y Tsymbal, ver n. 86.

2.6. Estabilidad Dinámica: Análisis de fonones

Una vez determinado el estado fundamental del cristal V_3AuN , se procedió a calcular la estructura fonónica, o también llamada dispersión de fonones, utilizada para determinar posibles acoplamiento electrón-fonón ó espín-fonón, y transiciones de fase debido a inestabilidades en la estructura como los fonones negativos. Para llevar a cabo el cálculo es necesario crear una supercelda de la estructura optimizada, para el trabajo fue necesario una supercelda $2 \times 2 \times 2$ debido a la simetría cúbica del sistema, además de incluir los momentos magnéticos no colineales para los 24 átomos de Vanadio. Una vez obtenida la supercelda se procedió a determinar la matriz dinámica por medio del método de diferencias finitas, se eligió este método debido a la imposibilidad de converger el cálculo computacional a través de otro método por la exigencia computacional debido a la naturaleza metálica del material. El método de diferencias finitas consiste en desplazar un átomo en alguna dirección particular, donde se determina la respuesta de los átomos vecinos al desplazamiento de las fuerzas¹¹⁵. Los desplazamientos resultantes para V_3AuN fueron encontrados con PHONOPY¹¹⁶. La importancia de la matriz dinámica radica en las constantes de fuerza interatómica (definidas como la segunda derivada de la energía respecto a los desplazamientos atómicos). Esta metodología fue aplicada para los ordenamientos no colineales Γ_{4g} y el Ferromagnético, en donde se obtuvieron 4 y 9 desplazamientos respectivamente. Una vez obtenidos los desplazamientos se realizó una optimización de cada uno y se unieron con PHONOPY para generar la matriz de constantes de fuerzas interatómicas. Una vez se genera la matriz, se agrega a la celda unitaria, mostrando las curvas de dispersión de fonones.

¹¹⁵ G Kresse, J Furthmüller y J Hafner. "Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite". En: *EPL (Europhysics Letters)* 32.9 (1995), pág. 729. URL: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/32/9/005>.

¹¹⁶ A Togo e I Tanaka. "First principles phonon calculations in materials science". En: *Scr. Mater.* 108 (2015), págs. 1-5. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>.

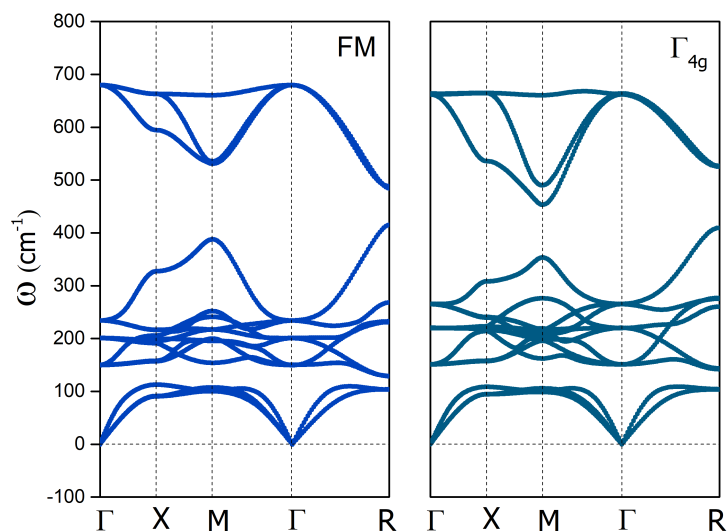


Figura 15. Estructura de fonones para los ordenamientos magnéticos no colineales FM y Γ_{4g} de la antiperovskita V_3AuN

En la fig.15 se presentan las curvas de dispersión de fonones de los ordenamientos no colineales ferromagnético y Γ_{4g} . Donde se pueden identificar los tres modos acústicos que convergen en el punto de alta simetría Γ en la zona de Brillouin, coincidiendo así con la teoría de fonones. La similitud de ambos ordenamientos no colineales muestra el bajo acoplamiento espín-fonón de la estructura, contrario a otras familias como la basada en Manganeso, la cual presenta un alto acoplamiento espín-fonón como reporto Leonardo *et al* en la tesis "ACOPLAMIENTO ESPÍN-FONÓN EN LA ANTIPEROVSKITA Mn_3NiN "¹¹⁷. Además, se aprecia la ausencia de fonones negativos, los cuales en el marco de la teoría funcional de la densidad indican una transición de fase, como indica A. C. Garcia-Castro *et al*¹¹⁸. La ausencia de los fonones negativos nos permite afirma que la antiperovskita

¹¹⁷ Leonardo Flórez Gómez. "Acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita Mn_3NiN ". Universidad Industrial de Santander, 2021.

¹¹⁸ Andrés Camilo Garcia-Castro, Jorge Hernan Quintero Orozco y Carlos José Paez Gonzalez. "Hybrid-

V_3AuN presenta estabilidad vibracional y dinámica en los ordenamientos FM y Γ_{4g} , la cual permite la posibilidad de sintetizar el material en un futuro.

improper ferroelectric behavior in Ba₃SiO/Ba₃GeO oxide antiperovskite superlattices”. En: *The European Physical Journal B* 92.9 (2019), págs. 1-5. URL: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2019-100175-1>; AC Garcia-Castro, R Ospina y JH Quintero. “Octahedral distortion and electronic properties of the antiperovskite oxide Ba₃SiO: First principles study”. En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 136 (2020), pág. 109126. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109126>.

En el capítulo centramos nuestros esfuerzos en estudiar la estructura electrónica del sistema. A través, del análisis de la estructura de bandas para la cual se elegirá un camino de preferencia en la primera zona de Brillouin y la densidad de estados electrónicos para cada ordenamiento antiferromagnético, donde profundizaremos en la contribución del espín, de cada especie atómica y de los orbitales s , p , y d de cada átomo.

3.1. Detalles computacionales

Los cálculos correspondientes a la estructura electrónica se realizaron bajo las mismas especificaciones computacionales enunciadas en la sección 2.1.

3.2. Estructura de bandas electrónicas

Una vez se ha definido la estructura cristalina de la antiperovskita V_3AuN , se procedió a determinar su estructura electrónica, comenzando por la estructura de bandas, en la cual es necesario determinar la densidad electrónica más precisa posible, para lo cual se realizaron cálculos autoconsistentes. Con la densidad electrónica podremos encontrar las funciones de onda de los electrones en estudio y la energía de cada estado. Al proyectar estos resultados sobre un camino de preferencia en la primera zona de Brillouin se obtiene la estructura electrónica del material. El camino elegido en la investigación corresponde a: Γ - X - M - R - Γ - M - R, el cual se puede visualizar en la fig. 16, este camino hace un recorrido a través de todos los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin. Para el post procesamiento de los datos obtenidos se usó código P4VASP y ORIGINLAB. Los primeros resultados de estos se muestran en la fig. 17, donde se muestran la estructura de bandas en el camino elegido para el rango de -6 hasta $+2$ eV, donde la escala de energía utilizada ubica al nivel de Fermi en 0 eV. Además, en este trabajo entenderemos al nivel de Fermi como la frontera entre los estados ocupados y desocupados por electrones.

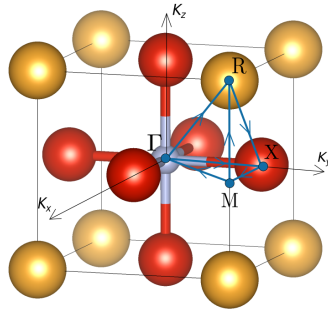


Figura 16. Camino sobre los puntos de alta simetría para la primera zona de Brillouin en la celda unitaria de la antiperovskita cúbica V_3AuN , Γ - X - M - R - Γ - M - R.

En la fig. 17a se encuentran las bandas de cada ordenamiento AFM no colineal, donde se aprecia la degeneración de la estructura electrónica, indicando que la estructura magnética no modifica la estructura electrónica. El modelo de estructuras de bandas es una herramienta de gran utilidad cuando tratamos sistemas con propiedades de magnetotransporte o cuando de entrada no conocemos la naturaleza del cristal, ya que en el modelo, se encuentra bien definida la diferencia entre los cristales aislantes, metálicos y semiconductores. Todo sólido tiene electrones, sin embargo, entender como estos se distribuyen en el cristal no es tan sencillo, este modelo facilita esa tarea debido al reparto de los electrones en las conocidas bandas de energía. A su vez, la fig. 17b muestra la contribución atómica de la antiperovskita V_3AuN en la estructura de bandas, en los niveles más bajos en energía podemos encontrar la contribución del Oro y a su vez del Nitrógeno, contribuciones que se extienden hasta -4 eV, donde inicia la contribución del Vanadio, siendo esta la más considerable. Las bandas correspondientes a este átomo se extienden desde -3.5 eV hasta $+2$ eV, mostrando una gran dispersión en algunas regiones. Cabe resaltar la dispersión presentada en las bandas de Vanadio para los niveles de energía 1 eV en adelante, ya que, algunas de estas bajan hasta -1 eV (aproximadamente), esto provoca que atraviesen el nivel de Fermi, esto además de la gran contribución del vanadio en la vecindad del nivel de Fermi muestran la naturaleza metálica del material.

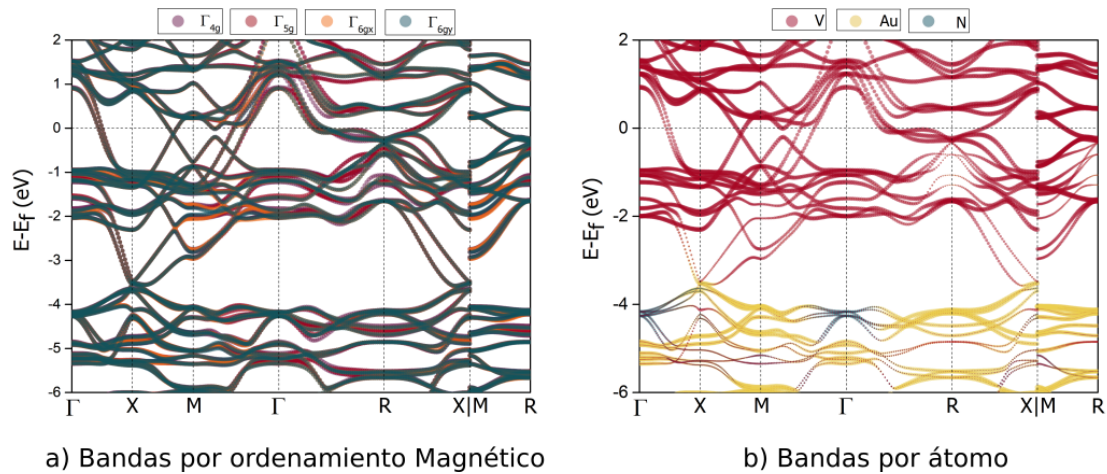


Figura 17. Estructura de bandas para la antiperovskita V_3AuN . a) Estructura de bandas para los ordenamientos magnéticos considerados. b) Contribución de cada átomo en la estructura de bandas. La línea punteada sobre 0 eV indica el nivel de Fermi.

La dispersión electrónica de las bandas nos brinda información sobre la naturaleza de los tipos de enlaces presentes en el cristal, en el caso de los enlaces iónicos las bandas son muy planas mostrando casi ninguna dispersión, mientras que los enlaces covalentes muestran una dispersión muy significativa¹¹⁹. Aunque en nuestro material predomina el comportamiento metálico, si se puede detallar algunas características de estos otros enlaces, debido a la complejidad del sistema. Las bandas del Vanadio poseen una gran dispersión alrededor de los puntos de alta simetría X y M y en otras zonas como Γ y R permanecen más planas, las bandas del Oro poseen poca dispersión, de igual forma, que la contribución del Nitrógeno, la cual se encuentra cerca a Γ . Ahora vamos a centrarnos de la contribución de los orbitales de cada átomo.

¹¹⁹ Kaxiras, ver n. 36.

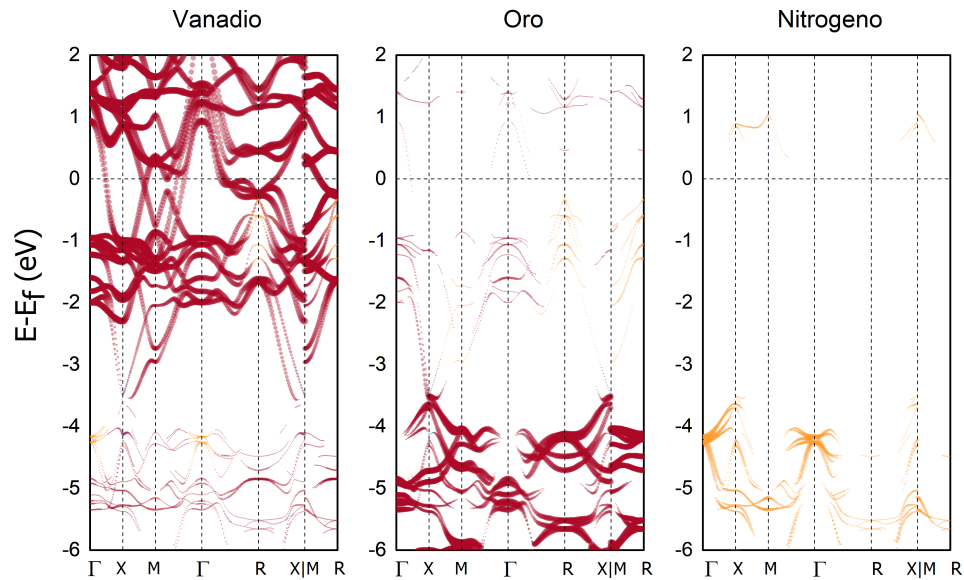


Figura 18. Proyección de los orbitales s , p y d en la estructura de bandas para cada átomo. (Guía de colores: Rojo: orbital d , Amarillo: orbital p , Azul: orbital s)

La fig. 18 muestra la contribución de los orbitales s , p , y d de cada átomo a la estructura de bandas. Para el átomo de Vanadio se puede apreciar que la mayor parte de su contribución, corresponde al orbital $3d$, la cual se extiende desde -4 eV en el punto de alta simetría Γ hasta los 2 eV, cabe resaltar el pequeño aporte del orbital p en -1 eV en el punto de alta simetría R , adicionalmente, entre -4 eV y -3 eV se encuentra una pequeña parte del orbital s , estos se encuentran bastante bajos de energía dándonos a entender que estos orbitales son los primeros en ocuparse. Para el átomo de Oro, su contribución también proviene principalmente del orbital $5d$, encontrándose la mayor parte desde -6 eV hasta los -3.5 eV aproximadamente. A partir de -3.5 eV hasta -1 eV se puede apreciar una contribución pequeña de este orbital alrededor del punto de alta simetría Γ . Además, en la vecindad de -1 eV se puede apreciar un pequeño aporte del orbital p sobre R . Por último, la contribución del Nitrógeno en el rango de análisis proviene únicamente del orbital p , su mayor concentración se encuentra en el punto Γ pero su contribución se extiende sobre

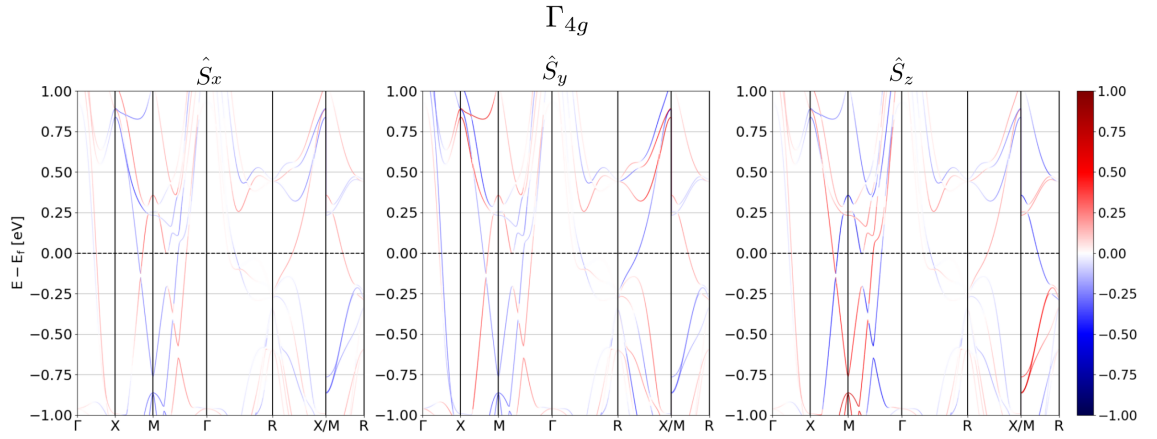


Figura 19. Proyección del espín en las direcciones \hat{S}_x , \hat{S}_y y \hat{S}_z sobre la estructura de bandas en el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{4g} . La línea punteada corresponde a la energía de fermi

los puntos X y M .

La fig. 19 muestra la contribución del espín sobre la estructura de bandas en las direcciones \hat{S}_x , \hat{S}_y y \hat{S}_z para el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{4g} . A través de la intensidad de las líneas podemos identificar que la mayor contribución de los espines se encuentran en \hat{S}_z , contribución acorde a la orientación de los momentos magnéticos en cada celda triangular, ver fig. 14. Esta tendencia se sigue presentando en los otros ordenamientos magnéticos no colineales, ver Anexo ???. Además de esto, podemos identificar la formación de unos conos por debajo del nivel de fermi sobre el camino $X - M - \Gamma$, los cuales nos brindan indicios de una posible formación de fermiones de Weyl. Esta cuasipartícula fue encontrada experimentalmente en 2015 en el semimetal de Weyl TaAs en la colaboración de los equipos de MZ Hasan (Universidad de Princeton) y H. Ding (Aca-

demia de Ciencias de China)¹²⁰. Los fermiones de Weyl dan lugar a superconductividades inusuales¹²¹ o un gran efecto anómalo de Hall¹²², además, los materiales con estas cuasipartículas han mostrado un gran potencial aplicativo en la siguiente generación de dispositivos cuánticos¹²³. En las antiperovskitas basadas en Manganeso se han reportado diferentes estudios del efecto anómalo de Hall¹²⁴, enriqueciendo el potencial de $V_3\text{AuN}$. Sin embargo, la confirmación de este fenómeno implica estudios más avanzados que sobrepasan el propósito de la investigación, pero marcan un horizonte el cual perseguir en futuras investigaciones.

¹²⁰ Su-Yang Xu et al. “Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs”. En: *Science* 349.6248 (2015), págs. 613-617. URL: <https://doi.org/10.1126/science.aaa9297>; B. Q. Lv et al. “Experimental Discovery of Weyl Semimetal TaAs”. En: *Phys. Rev. X* 5 (3 2015), pág. 031013. DOI: 10.1103/PhysRevX.5.031013. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.5.031013>.

¹²¹ Tobias Meng y Leon Balents. “Weyl superconductors”. En: *Phys. Rev. B* 86 (5 2012), pág. 054504. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.054504. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.054504>; Pavan Hosur et al. “Time-reversal-invariant topological superconductivity in doped Weyl semimetals”. En: *Phys. Rev. B* 90 (4 2014), pág. 045130. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.045130. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.045130>; G. Bednik, A. A. Zyuzin y A. A. Burkov. “Superconductivity in Weyl metals”. En: *Phys. Rev. B* 92 (3 2015), pág. 035153. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.035153. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.035153>; Yi Li y F. D. M. Haldane. “Topological Nodal Cooper Pairing in Doped Weyl Metals”. En: *Phys. Rev. Lett.* 120 (6 2018), pág. 067003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.067003. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.067003>.

¹²² A. A. Burkov. “Anomalous Hall Effect in Weyl Metals”. En: *Phys. Rev. Lett.* 113 (18 2014), pág. 187202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.187202. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.187202>.

¹²³ M Zahid Hasan et al. “Weyl, Dirac and high-fold chiral fermions in topological quantum matter”. En: *Nature Reviews Materials* 6.9 (2021), págs. 784-803. URL: <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00301-3>.

¹²⁴ Zhou et al., “Spin-order dependent anomalous Hall effect and magneto-optical effect in the noncollinear antiferromagnets Mn_3XN with $X = \text{Ga, Zn, Ag, or Ni}$ ”, ver n. 31; Gurung et al., ver n. 1.

3.3. Densidad de estados electrónicos (DOS)

De igual manera que con la estructura de bandas se determinó la densidad de estados electrónicos (DOS por sus siglas en inglés) a través de un cálculo autoconsistente, a diferencia del cálculo anterior, este se realizó en toda la primera zona de Brillouin con una malla $8 \times 8 \times 8$. La fig. 20 muestra la densidad de estados electrónicos para los ordenamientos antiferromagnéticos no colineales Γ_{4g} , Γ_{5g} , Γ_{6gy} y Γ_{6gx} considerados para el estado fundamental de V_3AuN . De la misma forma, como sucedió en la figura 17 se evidencia que el estado fundamental del sistema está degenerado con diferentes ordenamientos antiferromagnéticos no colineales y que estos no modifican la estructura electrónica del material. La escala de energía utilizada en todas las densidades de estados ubica la energía de Fermi en 0 eV. De la fig. 20 podemos especificar como cada densidad de estados posee dos extensiones de los mismos, una desde -7.5 eV hasta los -4.0 eV y la otra desde -3.5 eV hasta 4.0 eV. De esta manera, podemos evidenciar con mayor detalle la naturaleza metálica del material debido al cruce del nivel de Fermi por la última extensión de estados (desde -3.5 hasta 4 eV) siendo este el comportamiento típico de un material metálico.

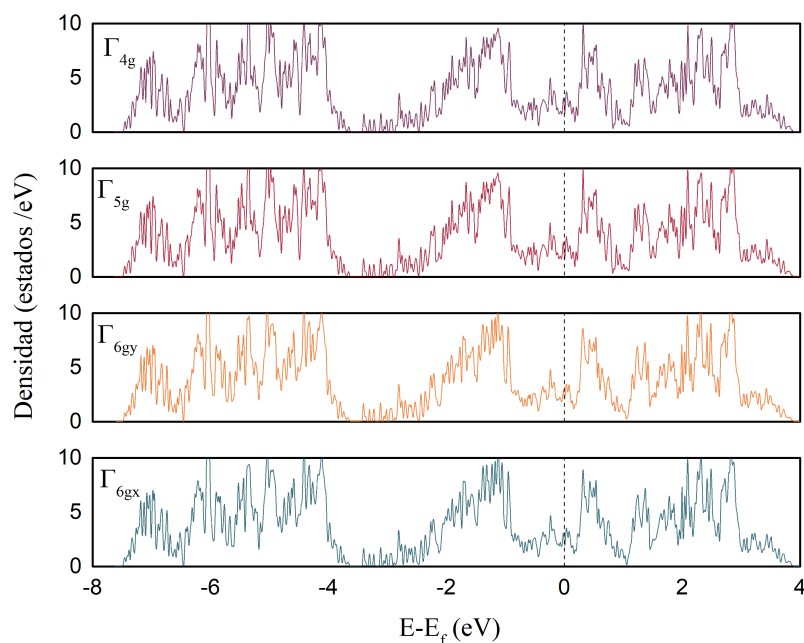


Figura 20. Densidad de estados electrónicos total para cada ordenamiento antiferromagnético no colineal considerado.

La fig. 21 muestra la proyección de cada especie atómica de V_3AuN en la densidad de estados electrónicos totales. Como se ha mencionado V_3AuN corresponde a un sistema metálico, generado por el átomo de Vanadio, la DOS muestra la gran contribución de este átomo en la vecindad del nivel de Fermi, debido a la ocupación parcial del orbital $3d$, mientras que podemos ubicar la contribución de los átomos de Oro Y Nitrógeno bastantes bajos de energía (entre -7.5 y -4.0 eV) indicando que los orbitales de estos átomos se encuentran llenos. Cabe resaltar que a lo largo de todo el espectro de energía considerado se aprecia un solapamiento de los estados electrónicos, lo cual se puede interpretar como la hibridación de los orbitales de los átomos involucrados. El grado de hibridación puede medirse y es proporcional al rango de energía en donde los orbitales se solapan, es decir, entre mayor sea el rango de energía en el que se solapan, mayor será la hibridación. Como el cristal es metálico debido al Vanadio, todos sus electrones se encuentran esparcidos en

el cristal interactuando con todos los orbitales de los demás átomos, teniéndose de esta forma una gran hibridación, como la evidenciada. La ubicación del Vanadio, en la vecindad del nivel de Fermi y del Oro, y el Nitrógeno, tan abajo de energía, muestra la naturaleza de catiónica y aniónica, respectivamente, de los átomos involucrados, lo cual corresponde a la respectiva distribución iónica de una antiperovskita.

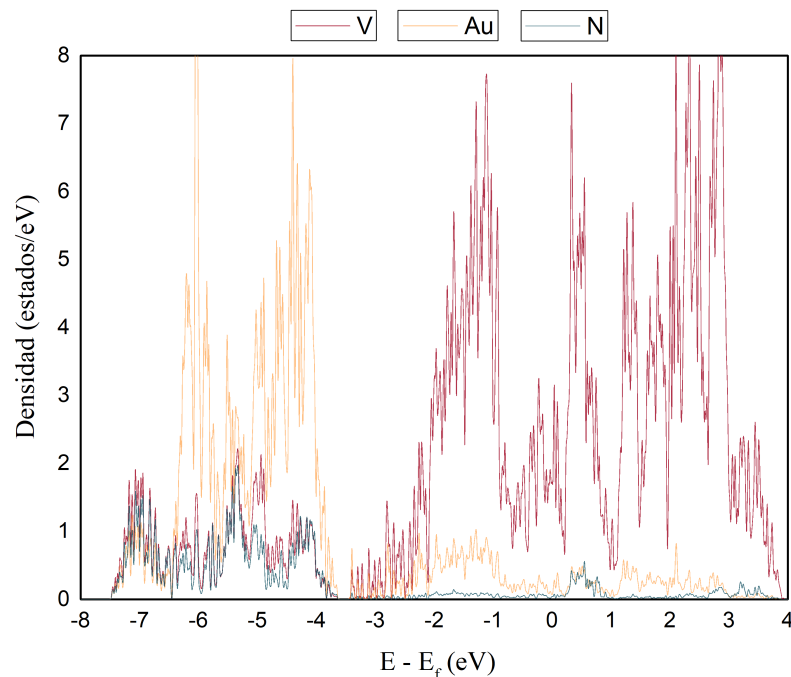


Figura 21. Densidad de estados electrónicos total para la contribución de cada especie atómica de V₃AuN

La fig. 22 muestra la proyección para los orbitales *s*, *p*, y *d* en la densidad de estados para cada especie atómica, donde la contribución de Vanadio se representa con el color rojo, la del Oro de amarillo y la del Nitrógeno de azul. Esto permite analizar la contribución de los orbitales para cada especie atómica e inferir cualitativamente cuáles orbitales tienen mayor participación. Como se ha mencionado, el orbital 3*d* del Vanadio posee una gran contribución en los estados próximos al nivel de Fermi, también se encuentran presentes los orbitales 4*s* y 3*p* en los niveles más bajos de energía. La contribución más grande

del Oro corresponde al orbital $5d$ el cual se encuentra entre -7.5 y -4.0 eV, también tenemos presencia del orbital $6s$, y por último evidenciamos la presencia del orbital $2p$ del Nitrógeno en el rango -7.5 y -4.0 eV.

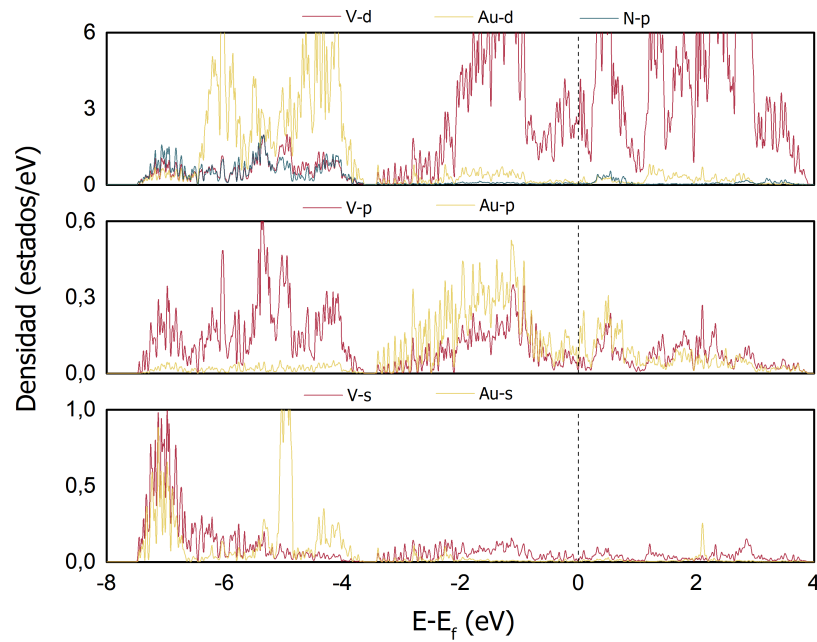


Figura 22. Densidad de estados electrónicos total para la proyección de los orbitales de cada especie atómica de V_3AuN .

Resaltaremos los hallazgos más relevantes de este proyecto de investigación. La investigación se enmarcó en la ciencia de materiales computacional con teoría funcional de la densidad, se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la antiperovskita V_3AuN .

Primero nos propusimos determinar computacionalmente el estado fundamental de la estructura antiperovskita V_3AuN , encontrando que la estructura cristalina tiene simetría cúbica $Pm\bar{3}m$, con grupo espacial 221. Con el Oro en las esquinas, el Nitrógeno en el centro y el Vanadio en las caras de la celda cristalina. También mostramos que el material es más estable en su fase cúbica, a diferencia de sus familiares V_3AN ($A=P,As$ y Sb) los cuales cristalizan en la fase ortorrómbica $Cmcm$. Por otro lado, respecto a la estructura magnética, mostramos como el magnetismo no colineal es más estable respecto al arreglo colineal y como los ordenamientos antiferromagnéticos no modificaron la simetría cúbica del cristal, además se confirmaron cuatro posibles soluciones a la frustración geométrica de los momentos magnéticos del Vanadio de la antiperovskita, las soluciones corresponden a los ordenamientos antiferromagnéticos no colineales Γ_{4g} , Γ_{5g} , Γ_{6gy} y Γ_{6gx} . De los cuales el más bajo en energía corresponde a Γ_{5g} , con una diferencia de 1 meV respecto a los otros ordenamientos. Adicionalmente, se determinó la estabilidad mecánica a través de la dispersión de fonones para el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{4g} . En cuanto a la estructura electrónica, se demostró la naturaleza metálica del cristal, generada por el orbital $3d$ del Vanadio, ubicado en la vecindad del nivel de Fermi. Además, en la proyección del espín en la estructura de bandas se encontraron unos posibles fermiones de Weyl. Finalmente, es importante resaltar que se encuentra bajo preparación el manuscrito con los resultados de este trabajo, con título *Chiral magnetism, lattice dynamics, and anomalous Hall conductivity in the novel V_3AuN antiferromagnetic antiperovskite* que se someterá a

una revista internacional de investigación. Como perspectivas del trabajo se definen estudios de las propiedades topológicas y de la conductividad anómala de hall, incentivada por la formación de los fermiones de Weyl cerca al nivel de fermi.

Bibliografía

- Asano, K., K. Koyama y K. Takenaka. "Magnetostriction in Mn_3CuN ". En: *Applied Physics Letters* 92.16 (2008), pág. 161909. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2917472> (vid. pág. 22).
- Bednik, G., A. A. Zyuzin y A. A. Burkov. "Superconductivity in Weyl metals". En: *Phys. Rev. B* 92 (3 2015), pág. 035153. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.035153. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.035153> (vid. pág. 77).
- Bernevig, B. Andrei y Shou-Cheng Zhang. "Quantum Spin Hall Effect". En: *Phys. Rev. Lett.* 96 (10 2006), pág. 106802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.106802. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.106802> (vid. pág. 20).
- Blöchl, P.E. "Projector augmented-wave method". En: *Phys. Rev. B* 50 (24 1994), págs. 17953-17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953> (vid. pág. 55).
- Boldrin, David et al. "Giant Piezomagnetism in Mn_3NiN ". En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (2018), págs. 18863-18868. URL: <https://doi.org/10.1021/acsmi.8b03112> (vid. págs. 15, 17, 24, 53).
- Burkov, A. A. "Anomalous Hall Effect in Weyl Metals". En: *Phys. Rev. Lett.* 113 (18 2014), pág. 187202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.187202. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.187202> (vid. pág. 77).
- Ceperley, D. M. y B. J. Alder. "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". En: *Phys. Rev. Lett.* 45 (7 1980), págs. 566-569. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566> (vid. pág. 33).
- Chalker, John T, Peter CW Holdsworth y EF Shender. "Hidden order in a frustrated system: Properties of the Heisenberg Kagomé antiferromagnet". En: *Physical review letters* 68.6 (1992), pág. 855. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.855> (vid. pág. 48).

- Chalker, JT y JFG Eastmond. "Ground-state disorder in the spin-1/2 kagomé Heisenberg antiferromagnet". En: *Physical Review B* 46.21 (1992), pág. 14201. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.14201> (vid. pág. 48).
- Chatterji, Tapan. *Neutron Scattering from Magnetic Materials*. 1.^a ed. Elsevier Science, 2006. URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=f0a9a89a072d1c6ad47a02c261621b37> (vid. pág. 48).
- Chen, Lei et al. "Suppressing the phase transformation and enhancing the orange luminescence of (Sr, Ba) 3SiO5: Eu²⁺ for application in white LEDs". En: *Materials Letters* 106 (2013), págs. 428-431. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.057> (vid. pág. 21).
- Cheong, Sang-Wook y Xianghan Xu. "Magnetic chirality". En: *npj Quantum Materials* 7.1 (2022), págs. 1-6. URL: <https://doi.org/10.1038/s41535-022-00447-5> (vid. pág. 49).
- Ci, Zhipeng et al. "Enhanced Photoluminescence and Thermal Properties of Size Mismatch in Sr₂.97-x-y Eu_{0.03Mg x Ba y SiO5} for High-Power White Light-Emitting Diodes". En: *Inorganic chemistry* 53.4 (2014), págs. 2195-2199. URL: <https://doi.org/10.1021/ic402859s> (vid. pág. 21).
- Clarivate. *Web of science*. acceded Abril 27 2021 (vid. págs. 19, 20).
- Clementi, E., D. L. Raimondi y W. P. Reinhardt. "Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons". En: *The Journal of Chemical Physics* 47.4 (1967), págs. 1300-1307. DOI: 10.1063/1.1712084. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1712084>.
- Coffey, D, TM Rice y FC Zhang. "Dzyaloshinskii-Moriya interaction in the cuprates". En: *Physical Review B* 44.18 (1991), pág. 10112. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.10112> (vid. pág. 51).
- Cohen, Ronald E. "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides". En: *Nature* 358.6382 (1992), págs. 136-138. URL: <https://doi.org/10.1038/358136a0> (vid. pág. 19).

- Corso, Andrea Dal y Adriano Mosca Conte. “Spin-orbit coupling with ultrasoft pseudo-potentials: Application to Au and Pt”. En: *Phys. Rev. B* 71 (11 2005), pág. 115106. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.115106. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.115106> (vid. pág. 38).
- Danny, Vanpoucke. *VASP-tutor: Convergence testing... step 0 in any computational project*. 2018. URL: <https://dannyvanpoucke.be/vasp-tutor-convergence-testing-en/> (visitado 20-10-2020) (vid. pág. 56).
- Dzyaloshinsky, Igor. “A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics”. En: *Journal of physics and chemistry of solids* 4.4 (1958), págs. 241-255. URL: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3) (vid. pág. 51).
- Elhajal, Maged, Benjamin Canals y Claudine Lacroix. “Ordering in pyrochlore compounds due to Dzyaloshinsky–Moriya interactions: the case of Cu₄O₃”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.11 (2004), S917. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/11/049> (vid. pág. 51).
- “Symmetry breaking due to Dzyaloshinsky-Moriya interactions in the kagomé lattice”. En: *Physical Review B* 66.1 (2002), pág. 014422. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.014422> (vid. pág. 51).
- Fanfani, L et al. “The crystal structure of kogarkoite, Na₃SO₄F”. En: *Mineralogical Magazine* 43.330 (1980), págs. 753-759 (vid. pág. 21).
- Flórez Gómez, Leonardo. “Acoplamiento espín-fonón en la antiperovskita Mn₃NiN”. Universidad Industrial de Santander, 2021 (vid. pág. 70).
- Fruchart, D y E F. Bertaut. “Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese”. En: *Journal of the physical society of Japan* 44.3 (1978), págs. 781-791. URL: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.44.781> (vid. págs. 23, 52, 53, 59-62, 65, 67).
- Garcia-Castro, AC, R Ospina y JH Quintero. “Octahedral distortion and electronic properties of the antiperovskite oxide Ba₃SiO: First principles study”. En: *Journal of Physics*

- and Chemistry of Solids* 136 (2020), pág. 109126. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109126> (vid. pág. 71).
- Garcia-Castro, Andrés Camilo, Jorge Hernan Quintero Orozco y Carlos José Paez Gonzalez. “Hybrid-improper ferroelectric behavior in Ba₃SiO/Ba₃GeO oxide antiperovskite superlattices”. En: *The European Physical Journal B* 92.9 (2019), págs. 1-5. URL: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2019-100175-1> (vid. pág. 70).
- Gîrțu, Mihai A et al. “Glassiness and canted antiferromagnetism in three geometrically frustrated triangular quantum Heisenberg antiferromagnets with additional Dzyaloshinskii-Moriya interaction”. En: *Physical Review B* 61.6 (2000), pág. 4117. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.4117> (vid. pág. 51).
- Giustino, Feliciano. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014. URL: <https://books.google.com.co/books?id=Fz0TAwAAQBAJ> (vid. págs. 26, 43).
- Giustino, Feliciano et al. “The 2021 quantum materials roadmap”. En: *Journal of Physics: Materials* 3.4 (2021), pág. 042006. URL: <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abb74e> (vid. pág. 23).
- Goldschmidt, V. M. “Die Gesetze der Krystallochemie”. En: *Naturwissenschaften* 14.21 (1926), págs. 477-485. DOI: 10.1007/BF01507527. URL: <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- Grohol, Daniel et al. “Spin chirality on a two-dimensional frustrated lattice”. En: *Nature materials* 4.4 (2005), págs. 323-328. URL: <https://doi.org/10.1038/nmat1353> (vid. pág. 50).
- Gurung, Gautam, Ding-Fu Shao y Evgeny Y. Tsymbal. “Spin-torque switching of noncollinear antiferromagnetic antiperovskites”. En: *Phys. Rev. B* 101 (14 2020), pág. 140405. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.140405> (vid. págs. 53, 68).

- Gurung, Gautam et al. “Anomalous Hall conductivity of noncollinear magnetic antiperovskites”. En: *Phys. Rev. Materials* 3 (4 2019), pág. 044409. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.3.044409> (vid. págs. 15, 17, 24, 53, 77).
- Hasan, M Zahid et al. “Weyl, Dirac and high-fold chiral fermions in topological quantum matter”. En: *Nature Reviews Materials* 6.9 (2021), págs. 784-803. URL: <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00301-3> (vid. pág. 77).
- He, T et al. “Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi_3 ”. En: *Nature* 411.6833 (2001), págs. 54-56. URL: <https://doi.org/10.1038/35075014> (vid. pág. 22).
- Himmetoglu, Burak et al. “Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems”. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (2014), págs. 14-49. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.24521> (vid. págs. 35, 36).
- Hohenberg, P. y W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. En: *Phys. Rev.* 136 (3B 1964), B864-B871. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864> (vid. págs. 29, 30).
- Hosur, Pavan et al. “Time-reversal-invariant topological superconductivity in doped Weyl semimetals”. En: *Phys. Rev. B* 90 (4 2014), pág. 045130. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.045130. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.045130> (vid. pág. 77).
- Huang, D. et al. “Unusual valence state in the antiperovskites Sr_3SnO and Sr_3PbO revealed by x-ray photoelectron spectroscopy”. En: *Phys. Rev. Materials* 3 (12 2019), pág. 124203. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.124203. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.3.124203> (vid. pág. 23).
- Jain, Anubhav et al. “The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation”. En: *APL Materials* 1.1 (2013), pág. 011002. DOI: 10.1063/1.4812323. URL: <http://link.aip.org/link/AMPADS/v1/i1/p011002/s1&Agg=doi> (vid. págs. 24, 45, 46, 59).

- Kamishima, K. et al. “Giant magnetoresistance in the intermetallic compound Mn_3GaC ”. En: *Phys. Rev. B* 63 (2 2000), pág. 024426. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.024426> (vid. pág. 22).
- Kaxiras, Efthimios. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press, 2003. URL: <https://doi.org/10.1017/CB09780511755545> (vid. págs. 26, 27, 74).
- Kodama, K. et al. “Gradual development of Γ^{5g} antiferromagnetic moment in the giant negative thermal expansion material $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ($x \sim 0.5$)”. En: *Phys. Rev. B* 81 (22 2010), pág. 224419. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.224419. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.224419> (vid. pág. 67).
- Koelling, DD y BN Harmon. “A technique for relativistic spin-polarised calculations”. En: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 10.16 (1977), pág. 3107. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/16/019> (vid. pág. 38).
- Kohn, W. y L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. En: *Phys. Rev.* 140 (4A 1965), A1133-A1138. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133> (vid. pág. 31).
- Kresse, G. y J. Furthmüller. “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”. En: *Phys. Rev. B* 54 (16 1996), págs. 11169-11186. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169> (vid. págs. 24, 55).
- Kresse, G, J Furthmüller y J Hafner. “Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite”. En: *EPL (Europhysics Letters)* 32.9 (1995), pág. 729. URL: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/32/9/005> (vid. pág. 69).
- Kresse, G. y D. Joubert. “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”. En: *Phys. Rev. B* 59 (3 1999), págs. 1758-1775. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758> (vid. págs. 25, 55).
- Kryachko, Eugene S. “Density functional theory and molecular interactions: dispersion interactions”. En: *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinor-*

- ganic Chemistry* (2013), págs. 65-96. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-32750-6_2 (vid. pág. 35).
- Levi, Barbara Goss. “New candidate emerges for a quantum spin liquid”. En: *Phys. Today* 60.2 (2007), pág. 16 (vid. pág. 48).
- Li, Chun et al. “Magnetic anisotropy in low-dimensional ferromagnetic systems: Fe monolayers on Ag(001), Au(001), and Pd(001) substrates”. En: *Phys. Rev. B* 42 (9 1990), págs. 5433-5442. DOI: 10.1103/PhysRevB.42.5433. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.5433> (vid. pág. 38).
- Li, Yi y F. D. M. Haldane. “Topological Nodal Cooper Pairing in Doped Weyl Metals”. En: *Phys. Rev. Lett.* 120 (6 2018), pág. 067003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.067003. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.067003> (vid. pág. 77).
- Liechtenstein, A. I., V. I. Anisimov y J. Zaanen. “Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”. En: *Phys. Rev. B* 52 (8 1995), R5467-R5470. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.R5467> (vid. págs. 35, 55).
- Luo, Hongde et al. “Enhanced photoluminescence of Sr₃SiO₅:Ce³⁺ and tuneable yellow emission of Sr₃SiO₅:Ce³⁺, Eu²⁺ by Al³⁺ charge compensation for W-LEDs”. En: *Journal of Materials Chemistry* 22.31 (2012), págs. 15887-15893. URL: <https://doi.org/10.1039/C2JM32293E> (vid. pág. 21).
- LV, B. Q. et al. “Experimental Discovery of Weyl Semimetal TaAs”. En: *Phys. Rev. X* 5 (3 2015), pág. 031013. DOI: 10.1103/PhysRevX.5.031013. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.5.031013> (vid. pág. 77).
- Martin, Richard M. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. URL: <https://doi.org/10.1017/CB09780511805769> (vid. pág. 29).

- Matan, K. et al. “Dzyaloshinskii-Moriya interaction and spin reorientation transition in the frustrated kagome lattice antiferromagnet”. En: *Phys. Rev. B* 83 (21 2011), pág. 214406. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.214406. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.214406> (vid. pág. 50).
- Matan, Kittiwit et al. “Spin Waves in the Frustrated Kagomé Lattice Antiferromagnet $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ”. En: *Physical review letters* 96.24 (2006), pág. 247201. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.247201> (vid. pág. 50).
- McDaniel, C.L. y S.J. Schneider. “Phase relations in the CaO-IrO₂-Ir system in air”. En: *Journal of Solid State Chemistry* 4.2 (1972), págs. 275-280. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(72\)90117-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(72)90117-X). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245967290117X> (vid. pág. 64).
- Meng, Tobias y Leon Balents. “Weyl superconductors”. En: *Phys. Rev. B* 86 (5 2012), pág. 054504. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.054504. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.054504> (vid. pág. 77).
- Momma, Koichi y Fujio Izumi. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. En: *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011), págs. 1272-1276. URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970> (vid. pág. 68).
- Monkhorst, Hendrik J. y James D. Pack. “Special points for Brillouin-zone integrations”. En: *Phys. Rev. B* 13 (12 1976), págs. 5188-5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188> (vid. pág. 56).
- Moriya, Tôru. “Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism”. En: *Physical review* 120.1 (1960), pág. 91. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91> (vid. pág. 51).
- Nakamura, Yoshinobu et al. “Mechanical Properties of Metallic Perovskite $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$: High-Stiffness Isotropic Negative Thermal Expansion Material”. En: *Journal of the American Ceramic Society* 92.12 (2009), págs. 2999-3003. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03297.x> (vid. pág. 22).

- Navrotsky, Alexandra. “Energetics and crystal chemical systematics among ilmenite, lithium niobate, and perovskite structures”. En: *Chemistry of Materials* 10.10 (1998), págs. 2787-2793. URL: <https://doi.org/10.1021/cm9801901> (vid. pág. 19).
- O’keeffe, M, BG Hyde y Jan-Olov Bovin. “Contribution to the crystal chemistry of orthorhombic perovskites: MgSiO₃ and NaMgF₃”. En: *Physics and Chemistry of Minerals* 4.4 (1979), págs. 299-305. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00307533> (vid. pág. 63).
- Oudah, Mohamed et al. “Superconductivity in the antiperovskite Dirac-metal oxide Sr 3-x SnO”. En: *Nature communications* 7.1 (2016), págs. 1-6. URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms13617> (vid. pág. 23).
- Payne, M. C. et al. “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”. En: *Rev. Mod. Phys.* 64 (4 1992), págs. 1045-1097. DOI: 10.1103/RevModPhys.64.1045. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.64.1045> (vid. pág. 43).
- Perdew, John P, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), págs. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865> (vid. pág. 34).
- Perdew, John P. y Yue Wang. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. En: *Phys. Rev. B* 45 (23 1992), págs. 13244-13249. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244> (vid. pág. 34).
- Perdew, John P. et al. “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces”. En: *Phys. Rev. Lett.* 100 (13 2008), pág. 136406. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406> (vid. págs. 34, 55).
- Persson, Kristin. *Materials Data on V3AuN (SG:221) by Materials Project*. An optional note. Feb. de 2016. DOI: 10.17188/1279546 (vid. págs. 16, 17, 24, 45, 46, 59).

- Qi, Xiao-Liang y Shou-Cheng Zhang. “Topological insulators and superconductors”. En: *Rev. Mod. Phys.* 83 (4 2011), págs. 1057-1110. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.1057. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1057> (vid. pág. 20).
- Qin, Pei-Xin et al. “Noncollinear spintronics and electric-field control: a review”. En: *Rare Metals* 39.2 (2020), págs. 95-112. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01352-w> (vid. pág. 23).
- Ramirez, Arthur P et al. “Zero-point entropy in ‘spin ice’”. En: *Nature* 399.6734 (1999), págs. 333-335. URL: <https://doi.org/10.1038/20619> (vid. pág. 48).
- Rao, CNR. “Perovskite oxides and high-temperature superconductivity”. En: *Ferroelectrics* 102.1 (1990), págs. 297-308. URL: <https://doi.org/10.1080/00150199008221489> (vid. pág. 19).
- Rieger, W., H. Nowotny y F. Benesovsky. “Phasen mit oktaedrischen Bauelementen des Übergangsmetalls”. En: *Monatshefte für Chemie* 96 (1964), 232-241. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00912313> (vid. pág. 97).
- Sabrowsky, H. et al. “Structure of Na₄OI₂”. En: *Acta Crystallographica Section C* 46.3 (1990), págs. 368-369. DOI: 10.1107/S0108270189007912. URL: <https://doi.org/10.1107/S0108270189007912> (vid. pág. 21).
- Sághi-Szabó, Gotthard, Ronald E. Cohen y Henry Krakauer. “First-Principles Study of Piezoelectricity in PbTiO₃”. En: *Phys. Rev. Lett.* 80 (19 1998), págs. 4321-4324. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4321. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.4321> (vid. pág. 19).
- SC3-UIS. *Super computación y cálculo científico UIS*. acceded Abril 27 2021 (vid. pág. 25).
- Snyder, J et al. “How ‘spin ice’ freezes”. En: *Nature* 413.6851 (2001), págs. 48-51. URL: <https://doi.org/10.1038/35092516> (vid. pág. 48).
- Stokes, Harold T y Dorian M Hatch. “FINDSYM: program for identifying the space-group symmetry of a crystal”. En: *Journal of Applied Crystallography* 38.1 (2005), págs. 237-238. URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889804031528> (vid. pág. 46).

- Stokes, HT, DM Hatch y BJ Campbell. “FINDSYM”. En: *ISOTROPY Software Suite, iso. byu.edu* (2017) (vid. pág. 46).
- Suzuki, M.T. et al. “Cluster multipole theory for anomalous Hall effect in antiferromagnets”. En: *Phys. Rev. B* 95 (9 2017), pág. 094406. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.094406. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.094406> (vid. págs. 54, 65).
- Szymanski, NJ et al. “Electronic and optical properties of vanadium oxides from first principles”. En: *Computational Materials Science* 146 (2018), págs. 310-318. URL: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.01.048> (vid. pág. 56).
- Takayama, T et al. “Strong Coupling Superconductivity at 8.4 K in an Antiperovskite Phosphide SrPt₃P”. En: *Physical review letters* 108.23 (2012), pág. 237001. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.237001> (vid. pág. 23).
- Togo, A e I Tanaka. “First principles phonon calculations in materials science”. En: *Scr. Mater.* 108 (2015), págs. 1-5. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021> (vid. pág. 69).
- Tohei, T., H. Wada y T. Kanomata. “Negative magnetocaloric effect at the antiferromagnetic to ferromagnetic transition of Mn₃GaC”. En: *Journal of Applied Physics* 94.3 (2003), págs. 1800-1802. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1587265> (vid. pág. 22).
- Tsuchiya, Taku y Jun Tsuchiya. “Structure and elasticity of *Cmcm* CaIrO₃ and their pressure dependences: Ab initio calculations”. En: *Phys. Rev. B* 76 (14 2007), pág. 144119. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.144119. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.144119> (vid. pág. 64).
- Wang, B. S. et al. “High-pressure effects in anti-post-perovskite superconductors V₃PnN_x (Pn = P, As)”. En: *Phys. Rev. B* 89 (14 2014), pág. 144510. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.144510. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.144510> (vid. págs. 15, 17, 24, 45).

- Wang, Bosen y Kenya Ohgushi. “Superconductivity in anti-post-perovskite vanadium compounds”. En: *Scientific reports* 3.1 (2013), págs. 1-5. URL: <https://doi.org/10.1038/srep03381> (vid. págs. 15, 17, 24, 45).
- Wang, Lei, Thomas Maxisch y Gerbrand Ceder. “Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework”. En: *Phys. Rev. B* 73 (19 2006), pág. 195107. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.195107. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.195107> (vid. pág. 56).
- Wang, Yonggang et al. “Antiperovskites with exceptional functionalities”. En: *Advanced Materials* 32.7 (2020), pág. 1905007. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201905007> (vid. págs. 20, 22).
- Weinberger, Peter. “What is Noncollinear Magnetism?” En: *Current Problems in Condensed Matter*. Springer, 1998, págs. 87-93 (vid. págs. 53, 68).
- White, J. A. y D. M. Bird. “Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations”. En: *Phys. Rev. B* 50 (7 1994), págs. 4954-4957. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.4954. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.4954> (vid. pág. 36).
- Xu, Su-Yang et al. “Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs”. En: *Science* 349.6248 (2015), págs. 613-617. URL: <https://doi.org/10.1126/science.aaa9297> (vid. pág. 77).
- Yildirim, Taner y A Brooks Harris. “Magnetic structure and spin waves in the Kagomé jarosite compound $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ”. En: *Physical Review B* 73.21 (2006), pág. 214446. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.214446> (vid. pág. 50).
- Yin, M. T. y Marvin L. Cohen. “Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge”. En: *Phys. Rev. B* 26 (10 1982), págs. 5668-5687. DOI: 10.1103/PhysRevB.26.5668. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.26.5668> (vid. pág. 43).

- Zhao, Yusheng y Luke L Daemen. “Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites”. En: *Journal of the American Chemical Society* 134.36 (2012), págs. 15042-15047. URL: <https://doi.org/10.1021/ja305709z> (vid. pág. 21).
- Zhou, J.-S. et al. “Weak ferromagnetism in perovskite oxides”. En: *Phys. Rev. B* 102 (10 2020), pág. 104420. DOI: 10.1103/PhysRevB.102.104420. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.102.104420> (vid. pág. 19).
- Zhou, Xiaodong et al. “Spin-order dependent anomalous Hall effect and magneto-optical effect in the noncollinear antiferromagnets Mn_3XN with $X = Ga, Zn, Ag,$ or Ni ”. En: *Phys. Rev. B* 99 (10 2019), pág. 104428. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.104428. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.104428> (vid. págs. 23, 53, 77).
- Zorko, A. et al. “Negative-vector-chirality 120° spin structure in the defect- and distortion-free quantum kagome antiferromagnet $YCu_3(OH)_6Cl_3$ ”. En: *Phys. Rev. B* 100 (14 2019), pág. 144420. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.144420. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.144420> (vid. pág. 50).

ANEXOS

Anexo A. Resultados recientes

El presente trabajo de investigación se desarrolló como una predicción computacional de la Antiperovskita V_3AuN , debido a falta de reportes experimentales del material. Sin embargo, en días recientes, en la culminación del trabajo, encontramos un reporte experimental por parte de los profesores W. Rieger, H. Nowotny and F. Benesovsky de 1964¹²⁵ los cuales sintetizaron una serie de materiales con metales de transición en el octaedro, entre los cuales se encuentra la antiperovskita de nuestro interés, reportada con un parámetro de red $a = 3.962 \text{ \AA}$, además de esto se menciona que el material fue también sintetizado en una tesis doctoral por H. v. Philipsbor en 1964 el cual obtuvo un parámetro de red de $a = 3.964 \text{ \AA}$. Nuestros resultados difieren en un 1.66 % del reporte experimental, este error puede ser atribuido al parámetro de Hubbard, por tanto, se realizaron nuevas relajaciones estructurales variando el parámetro desde 0.0 eV hasta los 4.0 eV. La figura 23 muestra los resultados obtenidos, donde se aprecia que un parámetro U cercano a 1.2 eV determinaría el parámetro de red del reporte experimental.

¹²⁵ W. Rieger, H. Nowotny y F. Benesovsky. "Phasen mit oktaedrischen Bauelementen des Übergangsmetalls". En: *Monatshefte für Chemie* 96 (1964), 232–241. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00912313>.

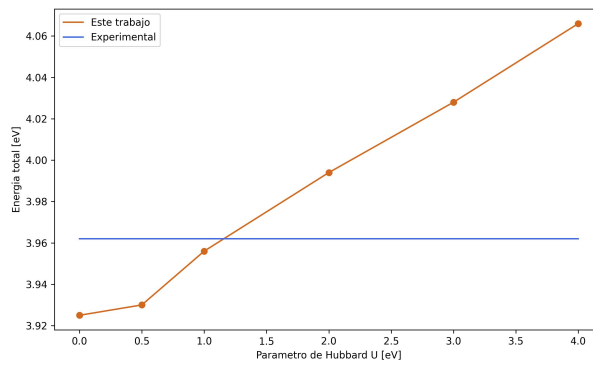


Figura 23. Parámetro de red como función del parámetro de Hubbard U para la antiperovskita V_3AuN .

Anexo B. Proyección del espín en las bandas

Las siguientes figuras muestran la proyección del espín en la estructura de bandas para los ordenamientos antiferromagnéticos no colineales Γ_{5g} , Γ_{6gy} y Γ_{6gx} .

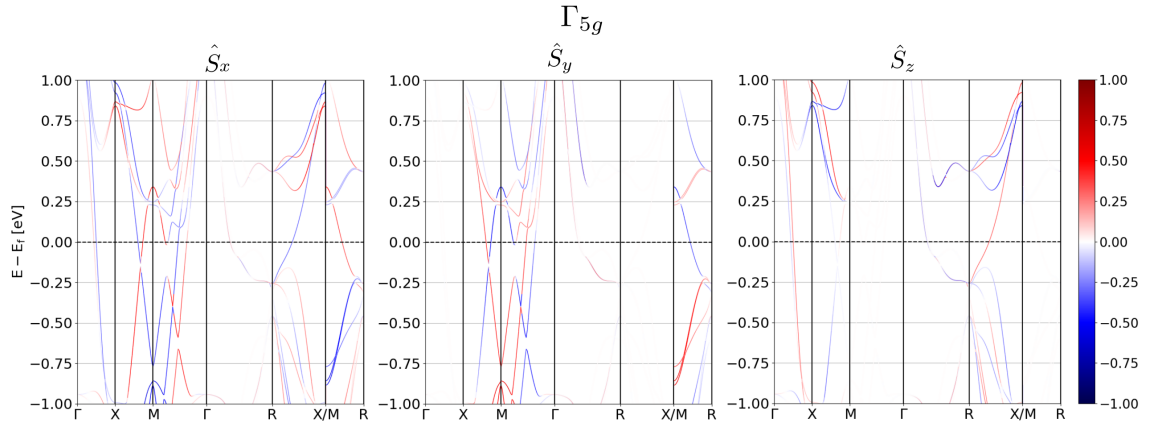


Figura 24. Proyección del espín en las direcciones \hat{S}_x , \hat{S}_y y \hat{S}_z sobre la estructura de bandas en el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{5g} . La línea punteada corresponde a la energía de fermi.

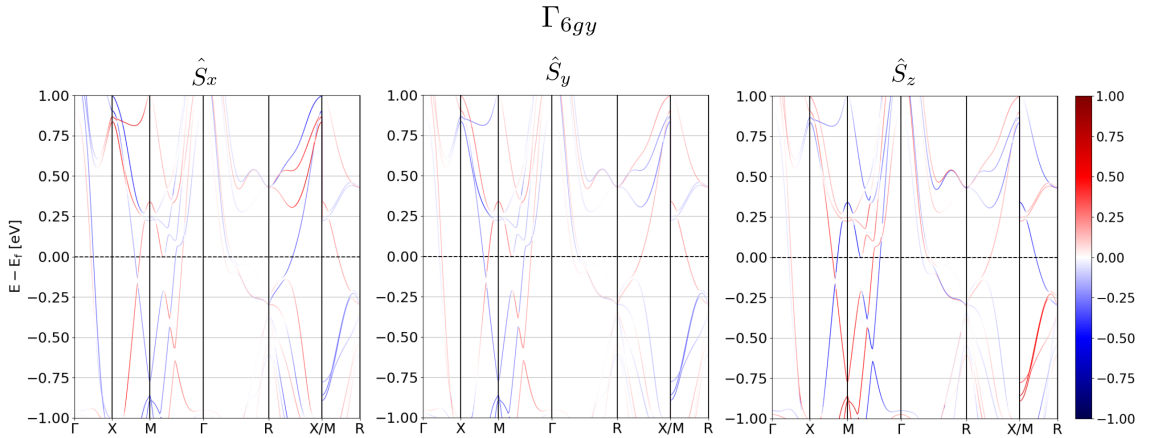


Figura 25. Proyección del espín en las direcciones \hat{S}_x , \hat{S}_y y \hat{S}_z sobre la estructura de bandas en el ordenamiento antiferromagnético no colineal Γ_{6gy} . La línea punteada corresponde a la energía de fermi.

