

Investigación del efecto del sitio central en el octaedro de la antiperovskita  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$

Evelyn Julieth Triana Ramirez

Trabajo de Grado para optar al título de Físico

Director

Andres Camilo Garcia Castro

Doctorado en Física

Codirector

Alejandro Bautista Hernandez

Doctorado en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2021

### **Dedicatoria**

Este trabajo de grado lo dedico a las personas que estuvieron conmigo desde mí primer día como estudiante de pregrado de Física y quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más, a mí familia: Norman, Elizabeth, Mayra, Vanessa y Leonardo.

### **Agradecimientos**

Principalmente agradezco a mis papás, Norman Triana y Elizabeth Ramírez, por ser los principales promotores de mis sueños, por los consejos, valores y principios que han inculcado durante mi vida. Adicionalmente, quiero agradecer a mis hermanas Mayra y Vanessa, por los consejos brindados durante mi carrera académica y haber sido un apoyo incondicional en los momentos de turbulencia.

Asimismo, quedo eternamente agradecida con Leonardo, ya que ha sido mi primordial apoyo en la parte académica. Gracias a esos días de estudio sin fin, pudimos dar unos pasos más cerca a ser buenos físicos. Además, en la parte personal, es la persona que más admiro y aprecio, no existe un mejor compañero.

Por otro lado, quedo muy agradecida con el profesor Andrés, debido a que me abrió la puerta a un muy interesante campo en física como lo es la materia condensada. Además, agradezco los consejos y conocimientos brindados para poder culminar con éxito mi trabajo de grado. También por su paciencia como docente y su gran vocación en querer formar buenos físicos. Por último, también por brindarme su amistad en todo momento.

De igual forma, quiero agradecer al grupo de investigación FICOMACO, al centro de computación GUANE (UIS), y al laboratorio nacional de supercomputo (LNS, Benemérita Univer-

sidad Autónoma de Puebla - México) por prestar sus instalaciones y servicios para lograr culminar exitosamente mi trabajo de grado.

Por último, quiero expresar mi gratitud a todos los profesores de la Universidad Industrial de Santander que lograron poner un grano de arena en mi formación profesional.

**Tabla de Contenido**

<b>Introducción</b>	<b>18</b>
<b>1. Objetivos</b>	<b>24</b>
<b>2. Marco teórico y estado del arte</b>	<b>25</b>
2.1. Método computacional en materia condensada: teoría del funcional de la densidad (DFT)	25
2.1.1. El problema de muchos cuerpos	25
2.1.2. La teoría detrás de DFT	28
2.1.3. Energía de intercambio-correlación y funcionales	35
2.1.4. Sistemas con correlación fuerte: DFT+U	36
2.2. Implementación de DFT	37
2.2.1. Expansión de ondas planas	37
2.2.2. Energía de corte	39
2.2.3. Malla de puntos $k$	40
2.2.4. Pseudopotenciales	41
2.3. Análisis de Bader	43
2.4. Magnetismo frustrado	44
2.4.1. Magnetismo no-colineal	44
2.4.2. Frustración Magnética:	45

2.4.2.1. Ordenamientos Magnéticos	47
2.4.3. Redes de Kagomé	50
2.5. Estados con oxidación negativa	50
<b>3. Detalles computacionales</b>	<b>53</b>
3.1. DFT y cargas de Bader: códigos VASP y cargas de Bader	53
3.2. TEST DE CONVERGENCIA	55
3.2.1. Energía de corte	58
3.2.2. Malla de puntos $k$	59
3.3. Optimizaciones estructurales	60
3.3.1. Fijación de la energía de Coulomb $U$ :	61
3.4. Estructuras electrónicas	64
3.4.1. Dispersión de electrones	65
3.4.2. Densidad de estados	65
3.5. Near-grid method: cargas de Bader	66
<b>4. Análisis y discusión de resultados</b>	<b>69</b>
4.1. Estructura magnética y cristalina de $Mn_3NiN$ y $Mn_3Ni$	69
4.1.1. Efecto del nitrógeno en la estructura cristalina	70
4.1.2. Efecto del nitrógeno en la estructura magnética	73
4.2. Caracterización electrónica de $Mn_3NiN$ y $Mn_3Ni$	79
4.2.1. Alteración en la estructura de bandas por la presencia del nitrógeno	80

4.2.2. Comparación de la cantidad de estados en el nivel de Fermi	85
4.2.3. Influencia del nitrógeno en el efecto anómalo de Hall	90
4.3. Estados de oxidación de la antiperovskita $Mn_3NiN$ y $Mn_3Ni$	92
4.3.1. Análisis de la carga en el nivel de Fermi	92
4.3.2. Evidencias de un metal con oxidación negativa	94
4.4. Variación en la ocupación electrónica debido al nitrógeno y la estructura antiperovskita	97
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>102</b>
<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>104</b>
<b>Apendices</b>	<b>117</b>

### Lista de Tablas

Tabla 1. A continuación se presentan los momentos magnéticos sobre los átomos con orbital  $3d$ , Manganeso y Níquel, dentro de la antiperovskita  $Mn_3NiN_x$  para cada ordenamiento magnético (OM).

77

**Lista de Figuras**

- Figura 1. Representación de las diferencias entre perovskita y antiperovskita. 18
- Figura 2. Ordenamiento antiferromagnético de momentos magnéticos situados en una red cuadrada. 48
- Figura 3. Frustración geométrica en una estructura triangular equilátera para momentos magnéticos coplanares ubicados en los vértices con ordenamientos antiferromagnéticos. 48
- Figura 4. Los ordenamientos magnéticos de  $Mn_3Ni$  se encuentran vistos desde la dirección [111](a) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{5g}$  (b) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{4g}$  (c) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{6g}$  (d) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{6g}$ . 49
- Figura 5. Ordenamiento  $\Gamma_{4g}$  para la antiperovskita  $Mn_3Ni$  (e) Estructuras magnéticas vistas como capas bidimensionales (f) Red de Kagomé en la dirección [111]. 50
- Figura 6. A continuación se presenta la estructura cristalina y magnética de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  donde los átomos de manganeso, níquel y nitrógeno son morado, azul y verde respectivamente. (a) Estructura cristalina con simetría  $P3m3$  del material  $Mn_3NiN$  donde se puede observar las posiciones de los átomos y el octaedro que forman los cationes del manganeso (b) Estructura magnética  $\Gamma_{5g}$  que se forma en el plano (111) de la antiperovskita  $Mn_3NiN$ . 57

- Figura 7. Test de convergencia para la energía del sistema en función de la energía de corte de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  con ordenamiento magnético AFM  $\Gamma_{5g}$ . 59
- Figura 8. Test de convergencia para la energía del sistema en función de la malla  $M \times M \times M$  de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  con ordenamiento magnético AFM  $\Gamma_{5g}$ . 60
- Figura 9. Variación progresiva del parámetro de red de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  al aumentar el valor del parámetro  $U$  teniendo en cuenta los ordenamientos AFM no colineales  $\Gamma_{4g}$  y  $\Gamma_{5g}$ . 63
- Figura 10. Ilustración de la malla y los pasos 1-6 del algoritmo. Las líneas punteadas son el gradiente de la densidad de corriente y la línea negra denotada por  $\Omega_s$  es la superficie de flujo cero que divide las dos zonas de los volúmenes de Bader (Tang et al., 2009). 68
- Figura 11. Diferencia de energía ( $\Delta E = E - E_{FM}$ ) entre cada ordenamiento AFM no colineal con el ordenamiento FM no-colineal de las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$ . Se observa que el estado ferromagnético tiene una mayor energía que los estados antiferromagnéticos. 71
- Figura 12. Parámetro de red y volumen para la antiperovskita  $Mn_3NiN$  en presencia y ausencia del nitrógeno en el sitio central para cada ordenamiento magnético. La línea azul claro representa la antiperovskita  $Mn_3NiN$  y la línea azul oscuro  $Mn_3Ni$ . 72

Figura 13. Estructuras magnéticas obtenidas en la relajación estructural de las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  (a) Ordenamiento ferromagnético (FM) no-colineal en los átomos de Manganeso y Níquel (b) Ordenamiento FM no-colineal visto en el plano (111) de la estructura cristalina (c) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{4g}$  (d) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{5g}$  (e) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{6g1}$  (f) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{6g2}$ . 75

Figura 14. Cambio en la distancia entre redes de Kagomé vistas en los planos (111) de las estructuras cristalinas, donde el azul, morado y verde son los átomos de níquel, manganeso y nitrógeno respectivamente (a) Distancia  $r_1$  entre planos para el cristal cúbico sin nitrógeno ( $Mn_3Ni$ ) (b) Distancia  $r_2$  entre los planos con la presencia del nitrógeno  $Mn_3NiN$ . 78

Figura 15. Cambio en la distancia entre Mn-Mn dentro del plano (111) de las estructuras magnéticas (a) Distancia  $d_1$  entre Mn-Mn en el mismo plano en ausencia de nitrógeno ( $Mn_3Ni$ ) (b) Distancia  $d_2$  Mn-Mn en el mismo plano en presencia de nitrógeno ( $Mn_3NiN$ ). 79

Figura 16. Camino en la primera zona de Brillouin elegido para la antiperovskita en presencia y ausencia de nitrógeno. 81

Figura 17. Estructura de bandas del intermetálico y antiperovskita en el espacio recíproco en los puntos de alta simetría  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R para los ordenamientos magnético AFM (a) ordenamiento  $\Gamma_{4g}$  (b) Ordenamiento  $\Gamma_{5g}$  (c) Ordenamiento  $\Gamma_{6g1}$  (d) Ordenamiento  $\Gamma_{6g2}$ . 82

Figura 18. Estructura de bandas del intermetálico y antiperovskita en el espacio recíproco en los puntos de alta simetría  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R para los ordenamientos AFM. Las bandas moradas, azules y verdes representan la contribución del átomo manganeso, níquel y nitrógeno respectivamente para el (a) ordenamiento  $\Gamma_{4g}$  (b) Ordenamiento  $\Gamma_{5g}$  (c) Ordenamiento  $\Gamma_{6g1}$  (d) Ordenamiento  $\Gamma_{6g2}$ . 84

Figura 19. Estructura de bandas del orbital  $Mn:3d$  para  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$  en el espacio recíproco en los puntos de alta simetría  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R con los ordenamientos AFM no-colineales (a) ordenamiento  $\Gamma_{4g}$  (b) Ordenamiento  $\Gamma_{5g}$  (c) Ordenamiento  $\Gamma_{6g1}$  (d) Ordenamiento  $\Gamma_{6g2}$ . 86

Figura 20. Comparación de la densidad de estados entre las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$ , se presentan las contribuciones de los átomos del Mn, Ni y N como morado, azul y verde respectivamente en un rango de energía de -8 eV a 6 eV. Adicionalmente, la energía de Fermi se encuentra ubicado en 0 eV. 88

Figura 21. Ampliación de la comparación de la densidad de estados entre las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$ , donde se redujo el rango de energía entre -2 eV a 2 eV con la energía de Fermi se encuentra ubicado en 0 eV. Además, nuevamente, se presentan las contribuciones de los átomos del Mn, Ni y N como morado, azul y verde respectivamente. 89

Figura 22. Representación gráfica de la integración de las densidades de estados en la banda de valencia y conducción para las antiperovskitas  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$ . 93

- Figura 23. Carga electronica encontrada para los sitios de manganeso y niquel en presencia y ausencia del nitrogeno por medio de las cargas de Bader (a) Estado de oxidación para los tres átomos de manganeso (b) Estado de oxidación para el átomo de níquel. 96
- Figura 24. Configuración electrónica de los átomos individuales del nitrógeno ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ), níquel ( $[Ar]4s^2 3d^8$ ) y manganeso ( $[Ar]4s^2 3d^5$ ) que conforman a la antiperovskita  $Mn_3NiN$ . 98
- Figura 25. Ocupación electrónica que se encuentra en los átomos de manganeso, níquel, nitrógeno en los cristales de  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$ . Se debe tener en cuenta que los electrones punteados se encuentran deslocalizados energéticamente dentro del material, es decir forman una red metálica. 100
- Figura 26. Representación gráfica de los enlaces formados en el octaedro de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  entre nitrogeno (orbitales p verde) y manganeso. 101
- Figura 27. Dispersión de fonones para el intermetalico  $Mn_3Ni$  con ordenamiento magnético  $\Gamma_{5g}$ , se eligió el camino  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R en la primera zona de Brillouin de la celda unitaria cúbica con simetría  $Pm\bar{3}m$ . 118
- Figura 28. Proyección del espín en el eje x sobre las estructuras de bandas para  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  para los cuatro ordenamientos (a)  $\Gamma_{4g}$ , (b)  $\Gamma_{5g}$ , (c)  $\Gamma_{6g1}$  y (d)  $\Gamma_{6g2}$ . Donde se tiene que espín paralelo al eje es azul y antiparalelo al eje es rojo. 120

Figura 29. Proyección del espín en el eje y sobre las estructuras de bandas para  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  para los cuatro ordenamientos (a)  $\Gamma_{4g}$ , (b)  $\Gamma_{5g}$ , (c)  $\Gamma_{6g1}$  y (d)  $\Gamma_{6g2}$ . Donde se tiene que espín paralelo al eje es azul y antiparalelo al eje es rojo.

121

Figura 30. Proyección del espín en el eje z sobre las estructuras de bandas para  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  para los cuatro ordenamientos (a)  $\Gamma_{4g}$ , (b)  $\Gamma_{5g}$ , (c)  $\Gamma_{6g1}$  y (d)  $\Gamma_{6g2}$ . Donde se tiene que espín paralelo al eje es azul y antiparalelo al eje es rojo.

122

**Lista de Apéndices**

	<b>pág.</b>
Apéndice A. Verificación de la existencia de la estructura cristalina $Mn_3Ni$	117
Apéndice B. Proyección del espín sobre las bandas electrónicas de $Mn_3NiN$ y $Mn_3Ni$	119

## Resumen

**TÍTULO:** Investigación del efecto del sitio central en el octaedro de la antiperovskita  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$  \*

**AUTOR:** EVELYN JULIETH TRIANA RAMIREZ \*\*

**PALABRAS CLAVE:** antiferromagnetismo, estructura electrónica, antiperovskita

### DESCRIPCIÓN:

La familia de antiperovskitas  $Mn_3AN$  ( $A = Zn, Cu, Ni, \dots$ ) es conocida por exhibir expansión térmica negativa (Kodama et al., 2010), efecto anómalo de Hall (Boldrin et al., 2019) y antiferromagnetismo no colineal (Fruchart and F. Bertaut, 1978) (AFM) debido a la frustración magnética presente en la estructura magnética de los átomos de manganeso en los planos (111). Estudios previos de este material se han enfocado, en su mayoría, en hallazgos experimentales y han estado dedicados primordialmente en entender las propiedades magneto-estructurales presentes en estas antiperovskitas. Adicionalmente, una exhaustiva revisión bibliográfica evidenció la carencia de estudios teóricos enfocados en elucidar la influencia del sitio central sobre la estructura electrónica de la antiperovskita. Por ende, nuestro estudio se enfocó en investigar teóricamente, mediante cálculos de primeros principios basados en DFT, el efecto del sitio del nitrógeno en las propiedades estructurales y electrónicas en la antiperovskita  $Mn_3NiN$ . Por lo tanto, el análisis consistió en observar cambios en la estructura electrónica por medio de analizar la estructura de bandas, densidades de estados y el estado de oxidación de los átomos en presencia y ausencia del nitrógeno considerando los cuatro ordenamientos no colineales antiferromagnéticos permitidos por simetría. Los resultados demuestran una modificación tangible en la estructura electrónica cerca a la energía de Fermi, además de cambios estructurales, asociados al parámetro de red, debido a la incorporación del nitrógeno.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Andres Camilo Garcia Castro, Doctorado en Física. Codirector: Alejandro Bautista Hernandez, Doctorado en Física.

### Abstract

**TITLE:** Investigation of the octahedral center site effect in the antiperovskite  $Mn_3Ni$  and  $Mn_3NiN$

\*

**AUTHOR:** EVELYN JULIETH TRIANA RAMIREZ \*\*

**KEYWORDS:** antiperovskite, antiferromagnetism, electronic structure

### DESCRIPTION:

The antiperovskite family  $Mn_3AN$  ( $A = Zn, Cu, Ni, \dots$ ) is known to exhibit negative thermal expansion (Kodama et al., 2010), anomalous hall effect (Boldrin et al., 2019) and non-collinear antiferromagnetism (Fruchart and F. Bertaut, 1978) (AFM) due to the presence of magnetic frustration on the magnetic structure of the manganese atoms in the (111) planes. Previous research on this material has focused, mainly, on experimental findings, and it has been dedicated primarily on understanding the magneto-structural properties of these antiperovskites. Interestingly, we found few theoretical studies devoted to elucidate the influence of the central anionic site in the  $Mn_3NiN$  antiperovskite and the understanding of its electronic structure. Therefore, our study focused on theoretically investigating, through first-principles density functional theory (DFT) calculations, the effect of the nitrogen's site on the structural and electronic properties of the antiperovskites  $Mn_3NiN$ . Thus, our main analysis consisted of observing changes in the electronic structure by analyzing the band structure, density of states, and the oxidation state of the atoms in the presence and absence of nitrogen. The latter study considering the allowed four noncollinear antiferromagnetic orderings. Our results showed a tangible modification of the electronic structure close to the Fermi energy as well as structural changes, associated to the lattice parameter, due to the incorporation of nitrogen.

---

\* Bachelor Thesis

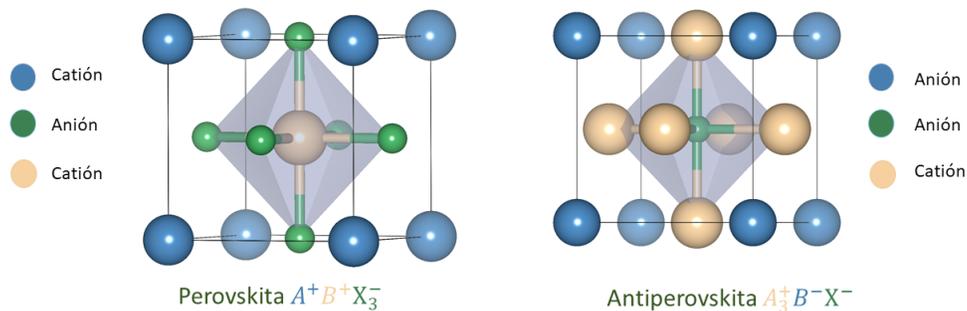
\*\* Faculty of Sciences. School of Physics. Director: Andres Camilo Garcia Castro, Ph.D. in physics. Co-Director: Alejandro Bautista Hernandez, Ph.D. in physics.

## Introducción

Dentro del campo de ciencias de materiales, las perovskitas ( $ABX_3$ ) han sido exhaustivamente estudiadas (Grancini and Nazeeruddin, 2019), (Long et al., 2020), (Fu et al., 2019). Estas son una familia de materiales cuya estructura cristalina comúnmente tiene simetría espacial  $Pm\bar{3}m$ . Donde los átomos que la conforman son dos cationes (A,B) y un anión (X) (Navrotsky, 1998). La organización de los átomos en la celda unitaria se encuentra conformada por el catión A en las esquinas de la red, el catión B en el centro del cubo y el anión X centrado en las caras del cubo. En la Figura 1 se presenta un ejemplo de la estructura cristalina descrita previamente.

Figura 1

*Representación de las diferencias entre perovskita y antiperovskita.*



Por otro lado, las antiperovskitas ( $A_3BX$ ) son conocidas por ser perovskitas inversas porque, a pesar de mantener la misma estructura cristalina, los cationes y aniones invierten sus posiciones.

Dentro de la celda cristalina de las antiperovskitas los átomos se posicionan como se indica a continuación: el anión B se ubica en las esquinas de la celda cristalina cúbica, el catión A se posiciona centrado en las caras del cubo, y el anión X se ubica en el centro del octaedro (Krivovichev, 2008). Asimismo, dentro de esta misma familia de materiales, se encuentra que los abundantes cationes del sitio A dotan al material con propiedades físicas y químicas poco convencionales relacionadas con la estructura de bandas o el transporte de iones. Por ello, han captado la atención en diversos campos, por ejemplo, han sido de gran interés en la búsqueda de recursos energéticos renovables eficientes (Tarascon and Armand, 2011). De hecho, la antiperovskita  $Ca_3SnO$  ha sido de interés para suplir esta necesidad gracias a sus propiedades termoeléctricas (Ovsyannikov and Shchennikov, 2010), (Hassan et al., 2018). Adicionalmente, también son atractivas dentro de la investigación teórica dado que se pueden estudiar propiedades físicas interesantes en ellas como lo son la superconductividad (He et al., 2001), magnetismo (Wang et al., 2020), y efecto barocalórico gigante (Matsunami et al., 2015).

Más allá de esto, dentro del gran espectro de tipos de antiperovskitas, se pueden encontrar antiperovskitas metálicas, aislantes y semiconductoras. Algunos ejemplos de estos son las antiperovskitas  $Mg_3AsN$  y  $Mg_3SbN$ , las cuales fueron reportadas como semiconductores iónicos con una ancha brecha energética en sus estructuras de bandas (Shein and Ivanovskii, 2004). Además, las antiperovskitas de carácter metálico están conformadas por un elemento magnético A, un metal de transición B y X por lo general es ocupado por átomos livianos como lo son B, C o N. En particular, las antiperovskitas metálicas cuyo octaedro es conformado por átomos de Mn son de la

forma  $Mn_3BX$ . Estas antiperovskitas basadas en manganeso exhiben diversas características ventajosas como lo son la magnetostricción (Shibayama and Takenaka, 2011), el efecto magnetocalórico gigante (Wang et al., 2009), magnetorresistencia gigante (Kamishima et al., 2000), expansión térmica negativa (Takenaka and Takagi, 2009), y piezomagnetismo (Lukashev et al., 2008). Por lo tanto, se clasifican como un gran empaque de funcionalidades. Más allá de sus funcionalidades, estos materiales también se caracterizan por ser buenos conductores térmicos, tener buenas propiedades mecánicas y, además, presentan conductividad metálica (Peng et al., 2013). El origen de sus características y funcionalidades se encuentra en sus estructuras electrónicas, por ejemplo, los orbitales  $3d$  del Mn contribuyen principalmente a la densidad electrónica de estados en la energía de Fermi mientras que la hibridación de los orbitales  $p-3d$ , entre los átomos X-Mn, conlleva a un amplio cruce en la banda de conducción sobre el nivel de Fermi (Shim et al., 2002). A su vez, también son conocidos por ser un grupo de materiales con una gran variedad de estructuras y transiciones magnéticas, puesto que los electrones  $3d$  del Mn participan en fenómenos magnéticos (Fruchart and F. Bertaut, 1978).

Enfocándonos en las antiperovskitas de la forma  $Mn_3AN$ , se encuentra que estas son de las más interesantes a estudiar por el tipo de magnetismo que disponen. El primero en hablar sobre sus características magnéticas fue Fruchart *et al* en 1978 (Fruchart and F. Bertaut, 1978). Existen varios factores que aportan al magnetismo del material, uno de ellos es la interacción de intercambio directo que existe entre los electrones  $3d$  de los átomos Mn-Mn. Esta interacción compite con la interacción de acoplamiento magnética entre los átomos de manganeso y el sitio central en el oc-

taedro (Mn-N-Mn) (Wang et al., 2020). Además, en las aristas del octaedro se tiene una interacción de intercambio antiferromagnético entre los momentos magnéticos del manganeso, debido a esta interacción se tiene un ordenamiento antiferromagnético no-colineal que surge por la frustración magnética en la que se encuentran estos momentos magnéticos. Gurung et al. (2020) explicaron que este tipo de ordenamiento no-colineal se observa en la red de Kagomé frustrada en el plano (111) de la estructura cristalina. Por otro lado, los sitios centrales en las antiperovskitas  $Mn_3AN$ , el cual corresponde al nitrógeno en este caso, es de importancia para las propiedades magnéticas y estructurales de los materiales. Algunos estudios previos han analizado el rol del nitrógeno para las antiperovskitas  $Mn_3AN$  y  $Mn_3A$ . Por ejemplo, Kasugai et al. (2012) estudiaron experimentalmente los efectos de la deficiencia de nitrógeno en el incremento del cambio de volumen para las antiperovskitas  $Mn_3Cu_{0.5}Ge_{0.5}N_{1-\delta}$  y  $Mn_3GaN_{1-\delta}$ . Asimismo, analizaron el rol del nitrógeno en la antiperovskita  $Mn_3AlN_x$  por medio de la teoría funcional de la densidad (DFT) y encontraron que el nitrógeno juega un papel muy importante en las propiedades magnéticas de las antiperovskitas. Por último, Opahle et al. (2020) estudiaron, por medio de DFT, 21 materiales que han sido reportados por tener una estructura cristalina cúbica de tipo  $A_3B$ ; dentro de este estudio trabajaron con las siguientes antiperovskitas  $Mn_3AN_x$  ( $A = Rh, Pt, Ir, Sb$ ). Ellos demostraron teóricamente que el sitio central ocupado por el átomo N puede tener un gran impacto en la magnitud del efecto anómalo de Hall y en la energía de anisotropía magnetocristalina de estos cristales (Opahle et al., 2020).

Por otra parte, el enfoque de estudio para esta investigación se centró exclusivamente en

dos materiales que son la antiperovskita  $Mn_3NiN$  y su contraparte intermetálico  $Mn_3Ni$ . Estos dos materiales comparten el mismo tipo de estructura cristalina, pero con una pequeña diferencia. Esta diferencia se establece en que  $Mn_3NiN$  tiene en el centro de su octaedro un átomo de nitrógeno, mientras que  $Mn_3Ni$  carece de este átomo en dicha posición. Para la antiperovskita  $Mn_3NiN$  se han hecho una cantidad significativa de estudios clasificando sus propiedades físicas, como lo son el efecto de magnetovolumen (Takenaka et al., 2014), expansión térmica negativa (Deng et al., 2015) y el efecto anómalo de Hall (Zhou et al., 2019). Estos fenómenos están ligados a la compleja estructura magnética no-colineal que presenta el material, donde los ordenamientos reportados en la literatura son  $\Gamma_{5g}$  y  $\Gamma_{4g}$  (Fruchart and F. Bertaut, 1978). Por esto, dado el magnetismo y estructura cristalina que dispone la antiperovskita, gran parte de sus estudios son enfocados hacia las características magneto-estructurales que presenta. Así entonces, en la literatura se hace evidente la deficiencia de estudios rodeando el efecto del nitrógeno en  $Mn_3NiN$  y el entendimiento de la estructura de bandas del material. En particular se encontró que, hasta la fecha, no se ha explicado el efecto del nitrógeno teniendo en cuenta los cuatro tipos de ordenamientos magnéticos no-colineales que presenta  $Mn_3NiN$ . Por esto, en el presente documento, se dispuso a entender el rol que juega el nitrógeno para las propiedades electrónicas de la antiperovskita. Para ello, se estudió teóricamente el sitio central del octaedro en presencia y ausencia de nitrógeno para cuatro ordenamientos magnéticos, los cuales son permitidos por simetría. Esto se llevó a cabo por medio de estudiar las estructuras electrónicas de ambos materiales y analizar la ocupación electrónica dentro del material. Además, este estudio se realizó por medio de cálculos de primeros principios basados en la teoría funcional de la densidad (DFT) y las cargas de Bader. Esta teoría (DFT) es

conocida por ser una de las más importantes para el estudio de las propiedades electrónicas de los materiales, ya que por medio de la densidad electrónica se logra reducir el problema de muchos cuerpos. Adicional a esto, las aproximaciones usadas para reducir los grados de libertad han demostrado proporcionar un buen equilibrio entre la precisión y el costo computacional, por esto es ideal para este estudio. Finalmente, la motivación que se tuvo con esta investigación fue impulsar futuras investigaciones en el estudio de los sitios centrales de diversas antiperovskitas, ya que la ausencia o presencia del átomo en el sitio central puede cambiar la ocupación electrónica y la oxidación de cada átomo, llevando a encontrar propiedades interesantes que, probablemente, puedan ser controladas por medio de este átomo.

## 1. Objetivos

### Objetivo general

Investigar teóricamente, a través de métodos de primeros principios basados en teoría funcional de la densidad, DFT, el efecto del nitrógeno en la estructura electrónica y magnética de la antiperovskita  $\text{Mn}_3\text{NiN}$ .

### Objetivos específicos

Obtener los parámetros de red, momentos magnéticos, y ordenamientos magnéticos no-colineales optimizados de la antiperovskita.

Calcular la densidad de carga en los átomos de las antiperovskitas.

Caracterizar la estructura electrónica de  $\text{Mn}_3\text{NiN}$  y  $\text{Mn}_3\text{Ni}$ .

Extraer los valores de los estados de oxidación mediante el análisis de cargas de Bader.

## 2. Marco teórico y estado del arte

### 2.1. Método computacional en materia condensada: teoría del funcional de la densidad (DFT)

#### 2.1.1. El problema de muchos cuerpos

De la mecánica cuántica se conoce que la interacción de un sistema de electrones e iones se entiende a partir de resolver la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo para muchos cuerpos (Kaxiras et al., 2003)

$$\mathcal{H}\Psi(R_I, r_i) = E\Psi(R_I, r_i), \quad (1)$$

donde  $E$  es la energía del sistema,  $\mathcal{H}$  el hamiltoniano, el cual es la suma de los operadores de energía cinética y potenciales, y  $\Psi(R_I, r_i)$  es la función de onda de muchos cuerpos. En particular, la función de onda se describe a partir de los vectores espaciales  $R_I$  y  $r_i$ , donde se tiene que  $R_I$  son las posiciones de los núcleos y  $r_i$  son las posiciones de los electrones. En específico, el hamiltoniano de un sistema solido está descrito por:

$$\mathcal{H} = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN}. \quad (2)$$

Definiendo cada término dentro del hamiltoniano del sistema solido, se tiene que los dos primeros términos son los operadores de energías cinéticas de los núcleos y electrones respectivamente, los cuales se describe matemáticamente como,

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2, \quad T_e = -\frac{1}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2, \quad (3)$$

donde  $M_I$  son las masas de cada núcleo que se encuentra dentro del sólido, está variable se encuentra dentro de la sumatoria debido a que en el sólido se pueden tener diferentes tipos de átomos, y  $m_e$  es una constante conocida como la masa del electrón. Por otro lado, los tres últimos términos de la ecuación 2 son los potenciales electrostáticos de la interacción entre núcleo-núcleo, electrón-electrón y electrón-núcleo respectivamente. Estos son:

$$V_{NN} = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J}, \quad V_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_i - r_j}, \quad V_{eN} = -\frac{e^2}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{r_i - R_I}. \quad (4)$$

De las ecuaciones de los potenciales se tiene que  $Z_I$  y  $Z_J$  son las cargas del núcleo más sus electrones ligados, esto se denominará ion.

Partiendo de la ecuación 2, se comienzan a realizar aproximaciones con el objetivo de reducir la cantidad de términos del hamiltoniano y los grados de libertad, y consecuentemente lograr resolver la ecuación de Schrodinger. La primera aproximación es conocida como Born-Oppenheimer (Kaxiras et al., 2003), la cual asume que la masa de los iones es mucho más grande que la masa de los electrones ( $M_I \gg m_e$ ). Por esto, los operadores de las energías cinéticas cum-

plen con  $T_N \ll T_e$ , lo cual dice que la velocidad de los iones es pequeña en comparación a la velocidad de los electrones. Con estos argumentos se puede despreciar la energía cinética de los núcleos, haciendo que estos sean fijos, y la función de onda dependerá únicamente de los grados de libertad de los electrones. Debido a que los iones se encuentran fijos, el potencial de interacción electrostático  $V_{NN}$  es una constante conocida como la energía de Madelung para los cristales. Entonces, dentro del hamiltoniano se omite este potencial y luego, al obtener la energía resultante, se le suma esta constante. Adicionalmente, dado que las coordenadas de la posición de cada ion  $R$  es constante, el potencial del electrón-ion ( $V_{eN}$ ) depende únicamente de las coordenadas  $r$  de los electrones. De esta forma, se puede analizar al potencial  $V_{eN}$  como un potencial externo iónico en el cual se encuentran sometidos los electrones. Finalmente, al implementar las aproximaciones mencionadas anteriormente se logra derivar a un hamiltoniano electrónico:

$$\mathcal{H}_e = T_e + V_{ee} + V_{ext}, \quad (5)$$

donde potencial externo ( $V_{ext}$ ) es representado como:

$$V_{ext} = \sum_i v(r_i). \quad (6)$$

Reemplazando el hamiltoniano electrónico en la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo se tiene,

$$(T_e + V_{ee} + V_{ext}) \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (7)$$

donde  $\Psi_e = \Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N)$  es la función de onda de los N electrones dentro del cristal, la cual se encuentra normalizada. La energía electrónica se halla operando  $\Psi_e$  sobre la ecuación 7,

$$E_e = \Psi_e T_e + V_{ee} + V_{ext} \Psi_e. \quad (8)$$

Algunos aspectos para tener en cuenta son que la función de onda es antisimétrica, ya que el electrón es un fermión el cual cumple con el principio de Pauli. Esto significa que si dos electrones (con el mismo espín) intercambian posiciones deben cumplir con  $\Psi_e(r_1, r_2) = -\Psi_e(r_2, r_1)$ , esto es conocido como la propiedad de intercambio. Además, cada electrón se ve afectado por el movimiento de los demás electrones dentro del sistema; esto es conocido como la propiedad de correlación. De esta manera se tiene que al encontrar la función de onda por medio de la ecuación 7, se obtiene la energía del cristal. Sin embargo, aun con los términos que se despreciaron, gracias a la aproximación, solucionar esta ecuación es una tarea difícil por la cantidad de electrones en el cristal y sus grados de libertad. Por esto, se debe abordar el problema desde una perspectiva diferente.

### ***2.1.2. La teoría detrás de DFT***

La teoría funcional de la densidad (DFT) es conocida por ser una de las más importantes para el estudio de las propiedades electrónicas de materiales sólidos. En particular, por medio de esta teoría se muestra que el estado base, y otras propiedades de un sistema de electrones en un campo externo, puede ser determinado a partir de conocer la distribución de la densidad electrónica (Jones, 2015). Martin (2020) explica que la atracción que existe detrás de DFT es debido a que

una ecuación para la densidad electrónica es más simple de abordar que el problema de muchos cuerpos, que se resolvió en la primera parte de esta sección. Adicional a esto, las aproximaciones usadas para reducir los grados de libertad han demostrado proporcionar un buen equilibrio entre la precisión y el costo computacional.

Para entender esta teoría se debe comenzar definiendo el número  $N$  de electrones dentro del cristal como la integral de la densidad electrónica sobre un volumen espacial (Martin, 2020) (García Castro, 2016)

$$N = \int n(r) dr, \quad (9)$$

a su vez, la densidad electrónica se puede escribir como una función de  $\Psi(r_i)$

$$n(r) = N \iint \cdots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1, dr_2, \dots, dr_n, \quad (10)$$

viendo que la densidad electrónica depende de la función de onda, entonces se puede tener una dependencia al revés también

$$\Psi = \Psi[n(r)]. \quad (11)$$

Con esto se puede decir que la función de onda depende de la densidad electrónica y por esto es un funcional de la densidad. La relación en la ecuación 11 es la base de DFT, ya que con

esta relación se reducen los grados de libertad pasando de  $3N$  variables a 3 variables y reduciendo el problema que se encontraba con el hamiltoniano de la ecuación 7. En el trabajo de Hohenberg-Kohn se demostró esa relación por medio de dos teoremas (Hohenberg and Kohn, 1964), la demostración de los teoremas se puede encontrar en el libro de Kaxiras (Kaxiras et al., 2003) o en el libro de Martín (Martin, 2020). Hohenberg y Kohn demostraron que existe una relación uno a uno entre el estado base y la densidad electrónica  $n(r)$  determinada por un potencial único externo (Jones, 2015). Los teoremas son los siguientes:

- **Teorema 1:** La energía del estado base de la ecuación de Schrodinger es un único funcional de la densidad electrónica.
- **Teorema 2:** La densidad electrónica  $n(r)$  que minimice la energía del funcional es la densidad electrónica verdadera correspondiente a la solución de la ecuación de Schrodinger.

Retomando la energía electrónica (ecuación 8), teniendo en cuenta que la función de onda ahora es un funcional de  $n(r)$ , se reescribe la energía como,

$$E[n(r)] = \Psi_e T_e + V_{ee} \Psi_e + \Psi_e V_{ext} \Psi_e, \quad (12)$$

donde, el valor esperado de la suma de la energía cinética y energía potencial de interacción electrostática entre electrones es un funcional de  $n(r)$  y se define como

$$F[n(r)] = \Psi_e T_e + V_{ee} \Psi_e, \quad (13)$$

y es conocido un funcional universal (Hohenberg and Kohn, 1964). Entonces, se afirma que es válida para cualquier número de partículas y cualquier tipo de potencial externo. Reescribiendo la ecuación 6, se tiene que el valor esperado del potencial externo es

$$\Psi_e V_{ext} \Psi_e = \int v(r)n(r)dr, \quad (14)$$

entonces, el funcional de la energía queda expresada como:

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int v(r)n(r)dr. \quad (15)$$

Pero, para poder encontrar la energía se necesita conocer el funcional universal. Debido a esto, Kohn y Sham mostraron como poder encontrar este funcional, ellos propusieron que en vez de analizar al sistema como compuesto por varios electrones, este se puede reducir a tener una sola partícula(Kohn and Sham, 1965). A diferencia del método de Hartree, estas partículas no son consideradas como electrones, sino, como fermiones ficticios cuya densidad es idéntica a la densidad electrónica de los electrones reales(Kaxiras et al., 2003). A partir de esto, se tiene que la interacción entre estas partículas no se tendrá en cuenta en el funcional universal, esto significa que la propiedad de correlación se *pierde*. Al hacer esto, se puede definir la función de onda como la multiplicación de las funciones de ondas de cada partícula, esta consideración hace que la propiedad de intercambio de las partículas *cambie*. De esta forma, el funcional universal

queda definido, según Kohn-Sham, como

$$F[n(r)] = T_{ks}[n(r)] + V_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)]. \quad (16)$$

De la ecuación anterior se resalta que  $T_{ks}[n(r)]$  es la energía cinética de la densidad sin tener en cuenta la interacción entre las partículas que la conforman, esta no es la verdadera energía cinética pero su magnitud es comparable con la real y puede ser computada sin ninguna aproximación. Además,  $V_H[n(r)]$  es el potencial de Hartree calculado a partir del potencial de Coulomb (ver ecuación 17). Por último, el tercer término se debe incluir en el funcional universal debido a que se pierde la correlación e intercambio entre los electrones en los funcionales de la energía cinética y potencial de Hartree. Esto es conocido como la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}[n(r)]$ ; el cual recompensa está perdida. Es importante resaltar que, todos los términos que conforman el funcional universal se pueden calcular sin necesidad de aproximaciones, excepto la energía de correlación-intercambio.

$$V_H[n(r)] = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'. \quad (17)$$

Usando las ecuaciones 1,3,15 y 16 se tiene:

$$E[n(r)] = T_{ks}[n(r)] + V_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] + v, \quad (18)$$

donde  $v$  es el potencial externo. Ahora, aplicando el principio variacional al funcional de la

energía electrónica  $E[n(r)]$ , se llega a la siguiente ecuación de Schrodinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) + v(r) \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, \quad (19)$$

donde  $v_{xc}$  es el potencial de intercambio-correlación y se define como

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)}. \quad (20)$$

De la ecuación de Schrodinger se reagrupa los últimos tres términos del lado izquierdo de la igualdad y se definen como un potencial efectivo. De esta manera se obtiene la ecuación de Schrodinger correspondiente al de una sola partícula que se encuentra bajo un potencial efectivo, la cual es conocida como la ecuación de Kohm-Sham:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (21)$$

En específico, se tiene que  $\psi_i$  es conocida como el orbital Kohm-Sham. Además, la densidad electrónica se puede encontrar a partir de conocer los orbitales de Kohm-Sham, dado que las densidades electrónicas de  $\Psi_e$  deben ser iguales al de  $\psi_i$ , con esto tenemos:

$$n(r)_{ks} = \sum_i |\psi_i(r)|^2. \quad (22)$$

Asumiendo que se conoce la forma del potencial de intercambio-correlación se encuentra que se tiene un problema de bucle en la solución de la ecuación de Kohm-Sham. Dado que, para

poder calcular los orbitales de Kohm-Sham es necesario primero definir el potencial de Hatree y para poder definir este potencial es necesario conocer que la densidad electrónica, la cual se define a partir de los orbitales de Kohm-Sham. Para poder solucionar este bucle infinito se debe aplicar el siguiente algoritmo,

1. Definir una densidad electrónica  $n(r)$  de prueba.
2. Calcular el potencial efectivo de la ecuación de Kohm-Sham a partir de la densidad electrónica de prueba.
3. A partir del potencial efectivo hallado, solucionar la ecuación de Kohm-Sham para encontrar los orbitales de Kohm-Sham.
4. Por medio de los orbitales de Kohm-Sham calculados, a partir de la densidad electrónica de prueba, se calcula la densidad electrónica  $n(r)_{KS}$ . La cual está definida en la ecuación 22.
5. Comparar la densidad electrónica  $n(r)_{KS}$  hallada, con la densidad electrónica de prueba  $n(r)$ . En el caso de que estas dos densidades son iguales, se puede concluir que esa es la densidad electrónica del estado base y, por ende, se puede hallar la energía total electrónica. En caso contrario, se debe elegir como la nueva densidad electrónica de prueba a  $n(r)_{KS}$ . Luego de esto, el proceso debe comenzar desde el ítem 2 de nuevo.

Aunque, para poder encontrar el valor exacto de los orbitales de Kohm-Sham es necesario resolver la ecuación de Kohm-Sham pero esto aún no se puede lograr. Esto es debido a que se desconoce la forma del potencial de intercambio-correlación, como se mencionó anteriormente.

### 2.1.3. Energía de intercambio-correlación y funcionales

Hasta el momento, la energía del estado base de la ecuación de Kohn-Sham no se puede calcular; ya que es necesario primero conocer el funcional de intercambio-correlación. Conocemos de los teoremas de Hohenberg-Kohn que dicho funcional debe existir pero su forma es desconocida. Por lo tanto, una parte de la comunidad científica de materia condensada se ha enfocado en resolver este problema, en específico las áreas de química y física computacional. Grandes avances se han logrado llevar acabo en está área, obteniendo funcionales que se aproximan en gran medida al valor exacto de los observables obtenidos en los experimentos. Por esto, existen un amplio número de funcionales aproximados; uno de los más conocidos son la aproximación de la densidad local (LDA) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

El funcional LDA es de los más estándar y conocidos dentro de la comunidad científica. Este funcional asume que la energía de intercambio-correlación del sistema cristalino es aproximadamente igual al gas homogéneo de electrones (Burke et al., 2007). En un sistema uniforme, la contribución del intercambio a la energía total es definido como

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int \epsilon_{xc}^{hom}[n(r)]n(r)dr, \quad (23)$$

donde  $\epsilon_{xc}^{hom}$  es la energía de intercambio-correlación por partícula en un gas homogéneo electrónico. Además, la aproximación LDA es adecuado para sistemas con una baja variación espacial en su densidad electrónica. Aunque, para sistemas con orbitales f y d, es decir materiales

altamente correlacionados, se encuentra que falla en reproducir adecuadamente las propiedades características de estos materiales. Por ende, se debe usar otro tipo de funcional como lo es la aproximación GGA. El funcional GGA se define a partir de la información de la densidad electrónica local y el gradiente local de la densidad electrónica (Zhang et al., 2018). Se puede destacar que dentro de esta aproximación, la variación de la densidad electrónica es tomada en cuenta en el término  $\epsilon_{xc}^{hom}$  como,

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int \epsilon_{xc}[n(r), \nabla n(r)]n(r)dr, \quad (24)$$

Para poder implementar esta aproximación dentro de los cálculos computacionales se tienen diversos tipos de funcionales como lo son Perdew Burke Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1998), PBE revised for solids (PBEsol) (Perdew et al., 2008), Perdew-Wang91 (PW91) (Perdew and Wang, 1992), y entre otros.

#### ***2.1.4. Sistemas con correlación fuerte: DFT+U***

Para esta investigación se tiene un sistema altamente correlacionado, por los electrones que se encuentran en los orbitales 3d en los átomos del manganeso. Para este tipo de sistemas, la corrección de la energía del intercambio-correlación no es suficiente para corregir la correlación del sistema. Este método fue introducido por Ivády et al. (2014) para corregir los problemas en (semi) DFT local con la descripción de los estados localizados, lo cual es especialmente importante para materiales fuertemente correlacionados. Este problema se soluciona por medio de DFT+U, donde se corrige el funcional de la energía total de DFT (18) agregando una interacción similar a la de

Hubbard.

$$E^{DFT+U}[n(\mathbf{r})] = E^{DFT}[n(\vec{r})] + E^{Hub} [n_{mm'}^{l\sigma}] - E^{dc} [n^{l\sigma}], \quad (25)$$

donde  $n(\vec{r})$  es la densidad electrónica y  $n_{mm'}^{l\sigma}$  son las ocupaciones orbitales atómicas para el átomo  $l$  que está experimentando el término de "Hubbard". El último término en la ecuación anterior se resta para evitar el doble conteo de las interacciones contenido tanto en  $E^{Hub}$  como en  $E_{xc}^{LDA}$ . Este término evita la sobrestimación de la correlación (Cococcioni and De Gironcoli, 2005).

## 2.2. Implementación de DFT

Después de discutir el origen de la teoría funcional de la densidad y su formalismo matemático, el siguiente paso es implementar esta teoría. En particular, es necesario implementar esta teoría por medio de herramientas computacionales debido al gran número de cálculos que se deben hacer. Por ende, se debe conceptualizar algunos términos computacionales para poder entender como se realizan estos tipos de cálculos de primeros principios. Los conceptos más importantes para tener en cuenta en la implementación son la expansión de ondas planas, malla de puntos  $k$ , energía de corte y pseudopotenciales.

### 2.2.1. Expansión de ondas planas

Dentro de este marco de investigación el sistema a estudiar es un sistema tridimensional periódico, así que, se debe aplicar DFT a un arreglo de átomos periódicos en el espacio. Recordando que al tener un sistema sólido periódico con condiciones de frontera periódicas, sus funciones de onda electrónicas se pueden escribir en términos de las funciones de Bloch. En otras palabras,

las funciones de onda se simplifican por medio del teorema de Bloch (Payne et al., 1992), el cual enuncia que:

- **Teorema de Bloch:** La función de onda de un electrón, o estado propio, en un potencial periódico tiene la siguiente forma

$$\Psi_{n,k}(r) = \exp^{ik \cdot r} u_{n,k}(r), \quad (26)$$

donde  $\exp^{ik \cdot r}$  es una onda plana,  $u_{n,k}(r)$  es la función de Bloch periódica de la celda unitaria,  $n$  es la cantidad de estados y  $k$  es el momentum cristalino.

A partir del teorema de Bloch, se afirma que el momentum cristalino siempre se conserva bajo la condición que el potencial sea periódico (Simon, 2013). Adicionalmente, por consecuencia del potencial periódico del sólido, el momentum cristalino es, a su vez, periódico también; por esto, se puede reducir el momentum cristalino a la primera zona de Brillouin.

Siendo más específicos, la función de Bloch periódica se puede expandir por medio de una base que consiste de ondas planas cuyos vectores de onda son los vectores de la red recíproca del cristal,

$$u_{n,k}(r) = \sum_G C_{G,n} \exp^{iG \cdot r}, \quad (27)$$

donde el vector de red recíproco  $G$  está definido como  $G \cdot R = 2\pi m$ , teniendo en cuenta que

$R$  es un vector de la red y  $m$  un entero. Por ende, cada función de onda electrónica está definida a partir de una suma de ondas planas,

$$\Psi_{n,k}(r) = \sum_G C_{k+G,n} \exp^{i(k+G)\cdot r}. \quad (28)$$

Con la ecuación anterior, se tendría la forma de la función de onda para los electrones para introducirlo en la ecuación de Kohm-Sham descrito anteriormente y de esta manera obtener la densidad electrónica  $n(r)$  con el cual se comienza el proceso iterativo. Aunque, a partir de la ecuación 28 surge la pregunta si, ¿la expansión en ondas planas debe considerarse hasta infinito? La respuesta es no, debido a que se debe calcular la energía de corte de cada sistema periódico a estudiar.

### **2.2.2. Energía de corte**

A partir de la energía de corte se logra truncar la suma de puntos infinitos de  $G$  en la función de onda descrito en la ecuación 28. Es un término de extrema importancia dentro de DFT debido a que se optimiza el costo computacional para los cálculos a realizar. Este proceso se realiza por medio de la energía cinética,

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2. \quad (29)$$

El límite de la expansión está dado para energías cinéticas con un valor pequeño, o las energías más bajas del sistema, ya que las energías de menor valor son físicamente más relevantes. Este valor para truncar la sumatoria se obtiene por medio del parámetro de la energía de corte, el

cual es denotado como

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2. \quad (30)$$

Por consiguiente, solo se tendrá en cuenta las energías cinéticas con un valor menor a la energía de corte  $E_{cut}$  (Sholl and Steckel, 2011). A partir de estas consideraciones e introduciéndolo en la ecuación 28, se obtiene una base de ondas planas finitas. Adicionalmente, es importante aclarar que al usar una energía de corte para la base de ondas planas llevará a un error en la energía total computacional. Sin embargo, este error se puede disminuir por medio del test de convergencia, haciendo que la energía total converja (Payne et al., 1992).

### ***2.2.3. Malla de puntos $k$***

Como se comentó anteriormente, las funciones de onda se calcularán en el espacio recíproco ya que es más eficiente. Para poder hacer esto se debe limitar el espacio recíproco que se tomará para encontrar la energía total del sistema, y así reducir el costo computacional. Debido a que, la malla de puntos  $k$  en el espacio recíproco y el costo computacional son directamente proporcionales, es decir, entre más densa la malla más pesado el cálculo. En particular, existen diversos tipos de métodos para obtener los estados electrónicos en un conjunto específico de puntos  $k$  en la zona de Brillouin (Chadi and Cohen, 1973; Monkhorst and Pack, 1976), los cuales se pueden determinar como aproximaciones bastantes precisas. Además, el tamaño de la malla del espacio recíproco se encuentra ligado con el tipo de material en cuestión, es decir, para los aislantes y semiconductores comúnmente se requiere una malla menos densa. Por otro lado, para metales, es necesario tener

una malla más densa para poder definir con buena precisión la superficie de Fermi. Asimismo, dependiendo de la simetría de la celda unitaria, se define las dimensiones de la malla. Por ejemplo, para un cristal metálico con simetría cúbica, comúnmente se usaría la misma cantidad de puntos  $k$  en las tres direcciones y se emplearía el método de Monkhorst-Pack.

#### ***2.2.4.Pseudopotenciales***

La aproximación de los pseudopotenciales se puede tener en cuenta porque los enlaces químicos y las propiedades físicas de los materiales están determinadas principalmente por los electrones de valencia, mientras que los electrones internos no son importantes para esto. Las propiedades de los electrones internos se fijan de una forma aproximada que consiste en reemplazar la densidad electrónica de un conjunto elegido de electrones internos por una densidad suavizada elegida para que coincida con varias propiedades físicas y matemáticas(Sholl and Steckel, 2011). Es decir, el pseudopotencial es más suave que el potencial producido por todos los electrones en la región cerca del núcleo pero idéntico más allá de cierto radio conocido como radio de corte  $r_c$ . Adicionalmente, los pseudopotenciales fueron introducidos en los cálculos de primeros principios para reducir el costo computacional debido a que replazan el potencial de Coulomb fuerte producido por el núcleo por un potencial iónico efectivo que actúa solo sobre los electrones de valencia. Además, el número de electrones considerados explícitamente en las ecuaciones de Kohn-Sham se reduce únicamente a la configuración electrónica de valencia interactuante.

Por otra parte, un pseudopotencial se construye considerando un átomo aislado de un elemento en específico. A pesar de esto, el pseudopotencial resultante debe reproducir fielmente las

propiedades de un material cuando este se coloque en una variedad de entornos químicos diferentes (Hamann et al., 1979). Esta importante propiedad se conoce como la transferibilidad del pseudopotencial y junto con la precisión conforman las características que debe poseer un pseudopotencial. Actualmente, los códigos basados en DFT poseen bibliotecas de pseudopotenciales que incluye uno para cada elemento de la tabla periódica. En otras palabras, en un cálculo de primeros principios para un material compuesto por ciertos elementos, el pseudopotencial requerido para realizar el cálculo de primeros principios para dicho material se construye al juntar el pseudopotencial de cada elemento que conforma el material.

Finalmente, cabe aclarar que la aproximación de los pseudopotenciales permite disminuir el número de ondas planas necesarias en la expansión correspondiente a la energía de corte. Específicamente, el pseudopotencial define la energía de corte mínima que debe usarse en un cálculo de primeros principios. Los pseudopotenciales que requieren altas energías de corte son considerados como duros, mientras que los pseudopotenciales más eficientes desde el punto de vista computacional con bajas energías de corte son considerados como suaves. Dentro de estos pseudopotenciales suaves, el método más utilizado son los pseudopotenciales ultrablandos (USPPs) (Vanderbilt, 1990). Sin embargo, una desventaja de usar USPPs es que la construcción del pseudopotencial para cada átomo requiere que se especifiquen una serie de parámetros empíricos. Aunque, un enfoque que evita algunas de las desventajas de las USPP es el método de proyección de onda aumentada (PAW) introducido originalmente por Blöchl (Blöchl, 1994). Kresse y Joubert demostraron que los USPPs bien construidos y el método PAW dan resultados que son esencialmente idénticos en mu-

chos casos (Kresse and Joubert, 1999). Además, estos resultados concuerdan bien con los cálculos en los cuales se consideran todos los electrones. Sin embargo, el enfoque PAW arrojó resultados más confiables que los USPPs en materiales con momentos magnéticos fuertes o con átomos que tienen grandes diferencias en electronegatividad.

### 2.3. Análisis de Bader

Las cargas atómicas en sólidos no son observables, por lo tanto, no se encuentra definido por la teoría de la mecánica cuántica. En cambio la densidad de carga electrónica sí es un observable dentro de la mecánica cuántica y es continua en el sólido, su valor se obtiene mediante un cálculo autoconsistente en DFT descrito en la sección anterior. Aunque, descomponer la carga del material en contribuciones de átomos individuales no se puede obtener por medio de DFT. Richard Bader desarrolló una forma sencilla de dividir un sistema molecular en volúmenes atómicos; su modelo se basa en dividir el espacio 3D del sistema, en volúmenes de Bader, por medio de la densidad de carga electrónica  $n(\vec{r})$ . Para esto se define la siguiente ecuación (Yu and Trinkle, 2011)

$$\nabla n(r_s) \cdot \hat{A}(r_s) = 0, \quad (31)$$

el flujo del gradiente de la densidad de carga se desvanece ( $\nabla n(r_s)$ ) para cada punto  $r_s$  en la superficie de Bader ( $S(r_s)$ ) donde  $\hat{A}(r_s)$  es el vector unitario normal a la superficie en  $r_s$ ; esta superficie de Bader es la que separa los volúmenes (de Bader) atómicos (Henkelman et al., 2006) y son conocidas por ser superficies de flujo cero. Típicamente, estas superficies de flujo cero se encuentran donde la densidad de carga alcanza un mínimo entre los átomos (Tang et al., 2009) y

se encuentran ubicadas en las regiones de unión(enlace) entre los átomos. El volumen de Bader se define por un conjunto de puntos, el cual al seguir una trayectoria donde  $n(\vec{r})$  es máxima se alcanza el mismo máximo único (punto fijo).

Se puede encontrar la carga total del átomo contenido en el volumen usando la densidad de carga electrónica asociado al volumen de Bader. Esto se realiza integrando la densidad electrónica dentro del volumen de Bader en cuestión y sumando la carga electrónica en volúmenes de Bader cercanas que no tengan un núcleo.

## **2.4. Magnetismo frustrado**

El magnetismo frustrado es un fenómeno común dentro de cristales que contienen átomos magnéticamente activos que se encuentran restringidos bajo cierta geometría. En particular, este comportamiento es característico de los materiales con estructura antiperovskita que contienen manganeso ( $Mn_3BX$ ) en las esquinas del octaedro. Por ende, es importante definir en qué consiste y a que conlleva esta frustración magnética.

### ***2.4.1. Magnetismo no-colineal***

Una gran cantidad de compuestos exhiben un comportamiento magnético. Esto puede ser ferromagnético (FM), donde los momentos magnéticos están alineados en direcciones paralelas o antiferromagnético (AFM), donde los momentos magnéticos son antiparalelos o no-colineales. Entre las manifestaciones del magnetismo, el de interés para este estudio es el de magnetismo no-colineal. Es decir, el caso cuando los momentos magnéticos de los átomos en un sistema están orientados antiferromagnéticamente con un ángulo distinto de 180 grados entre si como se puede

observar en la figura 4. Allí se tiene un acoplamiento de momentos magnéticos entre los vecinos más cercano en los iones donde la no-colinealidad es el resultado de la competición entre las interacciones de sus vecinos más cercanos (Lounis, 2014).

Básicamente, el magnetismo no-colineal se da en los siguientes tipos de intercambio,

- 1 El primero proviene de la frustración magnética debido a la geometría de la red que contiene los momentos magnéticos. Esta interacción es descrita a partir del hamiltoniano de Heisenberg, este se abordará más adelante.
- 2 El segundo es cuando se tiene un intercambio anisotrópico que surge del acoplamiento espín-órbita, también conocido como la interacción Dzyaloshinskii–Moriya. Para obtener el hamiltoniano de esta interacción, se debe usar órdenes superiores de la teoría de perturbación. Adicional a lo anterior, si se tiene inversión de simetría en el cristal (ósea que el material sea centro-simétrico) este intercambio sería cero, esta investigación no se centrará en este tipo de intercambio.

#### ***2.4.2. Frustración Magnética:***

En física, la frustración se refiere a la presencia de fuerzas en competencia que no logran satisfacerse simultáneamente. Los materiales que se encuentran frustrados magnéticamente son aquellos cuyos momentos magnéticos localizados interactúan a través de la competencia de interacciones de intercambio, la cual, no se puede satisfacer simultáneamente. Esto da lugar a una gran degeneración del estado base del sistema (Diep et al., 2013). Esta interacción de intercambio se

puede explicar a partir del hamiltoniano de Heisenberg, el cual es denotado como:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j, \quad (32)$$

donde  $J_{ij}$  es la constante de intercambio entre los momentos magnéticos ( $S_i$ )  $i$ -ésimos y  $j$ -ésimos ( $S_j$ ) (Blundell, 2003). Si la constante de interacción de intercambio entre dos momentos magnéticos es  $J > 0$ , entonces la energía mínima de esta interacción corresponde a un ordenamiento FM. Ampliando esta discusión a un sistema de  $N$  momentos magnéticos con una interacción de intercambio FM, se tiene que el estado base del sistema corresponde a un ordenamiento donde todos los momentos magnéticos son paralelos entre sí. Esto significa que la interacción entre cada par de momentos magnéticos está completamente satisfecha. Esta afirmación se cumple para cualquier tipo de red en la que se encuentren los momentos magnéticos con un intercambio FM. En cambio, si la interacción entre dos momentos magnéticos cumple con  $J < 0$ , entonces la energía mínima de esta interacción corresponde a un ordenamiento antiferromagnético. Si se realiza el mismo análisis para un sistema con  $N$  momentos magnéticos se debe tener en cuenta que el ordenamiento magnético para el estado base va a depender de la geometría de la red (Diep et al., 2013). En el caso de momentos magnéticos que se encuentran sobre una red cúbica simple en el caso tridimensional o cuadrada en el caso bidimensional (Figura 2.) se tendrá que el estado base corresponde a los momentos magnéticos antiparalelos entre sí.

En la figura 2 se tiene una red cuadrada, el cual tiene un ordenamiento AFM colineal en su estado base, a causa de que cada interacción está completamente satisfecha. El segundo tipo de red

son aquellas que están compuestas por triángulos, como lo es la red cúbica centrada en las caras para el caso 3D o la red de Kagomé para el caso bidimensional. En particular, la red de Kagomé es una red conformada por triángulos entrelazados que comparten sus esquinas, por esto se tiene que un punto de red tiene 4 vecinos cercanos (Mekata, 2003). Esta red es una de las más comunes para el caso de frustración geométrica bidimensional. El estado base para este tipo de redes no se puede construir a partir de un ordenamiento magnético colineal, ya que, no se logrará satisfacer todas las interacciones. En la figura 3 se representa la celda unitaria de una red triangular equilátera bidimensional, donde los momentos magnéticos se encuentra situados en los vértices del triángulo con ordenamientos AFM.

**2.4.2.1. Ordenamientos Magnéticos.** Existen diversos tipos de ordenamientos magnéticos no-colineales para materiales con una estructura magnética en específico. Estas se pueden encontrar teóricamente por medio de operaciones de simetría y/o experimentalmente por medio de difracción de neutrones. Fruchart and F. Bertaut (1978) fueron los primeros en reportar que la antiperovskita  $Mn_3NiN$ , con estructura cristalina cúbica, tiene dos tipos de estructuras magnéticas AFM por medio de difracción de neutrones, las cuales son  $\Gamma_{5g}$  y  $\Gamma_{4g}$ . Además, Kodama et al. (2010) reportaron que la estructura magnética de esta antiperovskita puede ser representada como la combinación lineal de los ordenamientos magnéticos  $\Gamma_{5g}$  y  $\Gamma_{4g}$  por debajo de la temperatura de Néel. Adicional a esto, también mostraron que a medida que se disminuía la temperatura la componente  $\Gamma_{5g}$  predominaba (Kodama et al., 2010). A partir de estos resultados se puede concluir que la diferencia de energía entre estas dos estructuras magnéticas es muy pequeña, por esto representan el estado base de la antiperovskitas  $Mn_3NiN$ . Por otro lado, nosotros encontramos que también se

Figura 2

*Ordenamiento antiferromagnético de momentos magnéticos situados en una red cuadrada.*

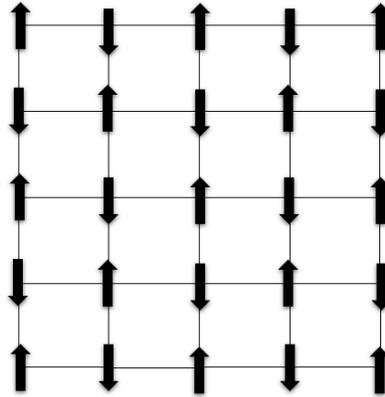
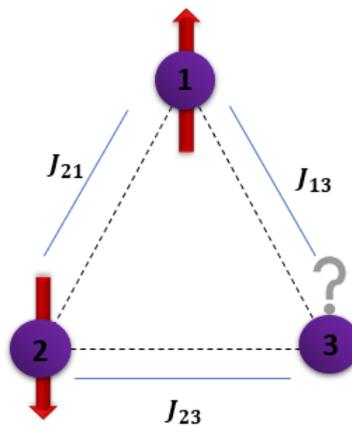


Figura 3

*Frustración geométrica en una estructura triangular equilátera para momentos magnéticos copla- nares ubicados en los vértices con ordenamientos antiferromagnéticos.*

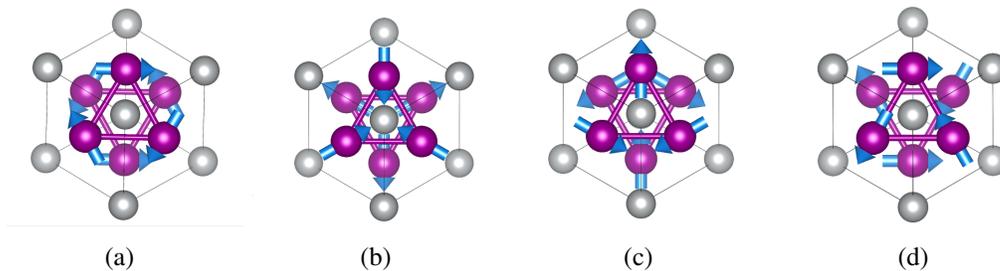


pueden generar dos ordenamientos AFM no-colineales adicionales que también pertenecen al estado base del sistema, estas son conocidas como  $\Gamma_{6g}$ ; esto se encontró por medio de operaciones de simetría de la celda magnética de la antiperovskita. La información en la literatura de estas nuevas estructuras magnéticas hasta el momento es casi inexistente.

Con esto se concluye que se tendrá cuatro ordenamientos antiferromagnéticos posibles para el estado base de las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$ . A continuación se presentan los cuatro tipos de ordenamientos magnéticos con los que se trabajarán en las antiperovskitas:

Figura 4

*Los ordenamientos magnéticos de  $Mn_3Ni$  se encuentran vistos desde la dirección [111](a) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{5g}$  (b) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{4g}$  (c) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{6g}$  (d) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{6g}$ .*



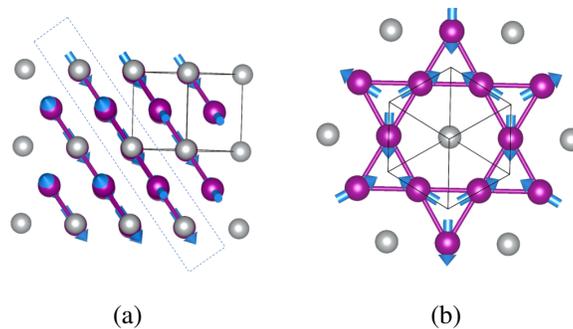
Dentro de la figura 4 las estructuras cristalinas (a) y (b) representan los ordenamientos  $\Gamma_{5g}$  y  $\Gamma_{4g}$  en la dirección [111] de la antiperovskita  $Mn_3Ni$ . Estos dos ordenamientos se encuentran relacionados, puesto que, si se rotan  $90^\circ$  los tres momentos magnéticos del  $\Gamma_{5g}$ , simultáneamente dentro del plano (111), se obtiene el ordenamiento magnético  $\Gamma_{4g}$ . Adicionalmente, las figuras (c) y (d) son los ordenamientos  $\Gamma_{6g}$  vistos desde la dirección [111].

### 2.4.3. Redes de Kagomé

Otra forma de visualizar estos ordenamientos magnéticos es por medio de las redes de Kagomé. Estas redes se forman en las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  al reproducir en el espacio las celdas unitarias mostradas en la figura 4. Este es el caso que se representa en la figura 5 para el  $Mn_3Ni$  con ordenamiento  $\Gamma_{4g}$ . En la imagen (e) se tiene que las estructuras magnéticas se organizan por capas dentro del cristal, esto es debido a que la frustración, y por ende el magnetismo no-colineal, se presenta en el plano (111) de la antiperovskita. Ahora, si se visualiza únicamente la capa encerrada de la figura (e) en la dirección [111] se obtiene la red de Kagomé de la imagen (f). Por esto, se dice que en el plano (111) se pueden formar redes de Kagomé a partir de estos cuatro ordenamientos magnéticos.

Figura 5

*Ordenamiento  $\Gamma_{4g}$  para la antiperovskita  $Mn_3Ni$  (e) Estructuras magnéticas vistas como capas bidimensionales (f) Red de Kagomé en la dirección [111].*



### 2.5. Estados con oxidación negativa

Químicamente, cuando se forma un compuesto nuevo, comúnmente se tiene dos tipos de reacciones los cuales son denominados reducción y oxidación. Un ejemplo, que comenta Ray-

mond, es el de la formación de óxido de magnesio, se tiene que el magnesio dona electrones al óxido, por ende es conocido como agente reductor. Asimismo, el oxígeno recibe dichos electrones, por esta razón es llamado agente oxidante (Chang and Overby, 1986). Además, por conservación de la carga, se debe resaltar que la suma de los estados de oxidación dentro del compuesto debe ser igual a cero; por ende, el número de electrones que pierde el agente reductor debe ser igual al número de electrones ganados por un agente oxidante. Adicionalmente, los estados de oxidación son comunes dentro de los compuestos iónicos, que por lo general son aislantes. Ahora, si nos concentramos exclusivamente en los compuestos sólidos periódicos, es decir los cristalinos, se encuentra un grupo de materiales muy importantes que son las pervoskitas. En particular, en las pervoskitas óxidas ( $ABO_3$ ) ha sido estudiado exhaustivamente sus estados de oxidación y cómo diferentes átomos en los sitios A y B afectan estos estados de oxidación (Zeng et al., 2013). Los estudios conducidos para encontrar esto pueden ser experimental o teórico, para el caso experimental se encuentra que por medio de Espectroscopia Mössbauer. Pero, por medio de estudios teóricos es un poco más complejo elegir la técnica teórica y computacional, ya que para materiales aislantes topológicos se logra calcular esto por medio de cargas efectivas de Born y para otro tipo de materiales, las cargas de Bader también pueden ser ideales. Además se debe considerar que, por lo general, las pervoskitas se encuentran conformadas por dos cationes y un anión, es decir que sus estados de oxidación son descritos como  $A^+B^+X_3^-$ , donde si en el sitio X se encuentra oxígeno se tendría entonces una oxidación negativa y al reemplazarlo por el metal de transición fluoruro el comportamiento aniónico se mantiene pero se tiene una disminución en la magnitud del estado de oxidación (Berry et al., 2005).

Adicionalmente, también se encuentra otro tipos de materiales que mantienen la estructura tipo-perovskita pero sus sitios atómicos se encuentran ordenados diferentes, estos son llamados antiperovskitas ( $A_3BX$ ). Dentro de estos materiales se han realizado diferentes tipos de estudios pero son escasos los que se centran en estudiar los cambios en los tipos de oxidaciones presentes dentro del material. En particular, se reportó para la antiperovskita  $Ca_3BiN$  sus estados de oxidación, donde se encontró que el bismuto tiene un estado de oxidación de  $3^-$ . Aunque, aún más interesante, se observó que para las antiperovskitas metálicas  $Ca_3BN$  ( $B=Ge, Sn, y Pb$ ) los elementos del grupo IV de la tabla periódica tienen un oxidación negativa (Chern et al., 1992)(Papaconstantopoulos and Pickett, 1992). Por otra parte, también en la antiperovskita óxida  $Sr_3SnO$  se reportó experimentalmente por medio de la espectroscopia Mössbauer un comportamiento similar (Mohamed et al., 2019). Entrando en detalle, se encontró que nuevamente el mismo sitio para el elemento metálico Sn una oxidación negativa con un valor de  $4^-$ . Por lo tanto, el concepto de estado de oxidación no se encuentra limitado únicamente a materiales aislantes, ya que dentro de los materiales sólidos es más complejo los tipos de enlaces que se forman en él, como los enunciados anteriormente. De esta manera, para el desarrollo de este proyecto de investigación se entenderá al estado de oxidación como la transferencia de carga entre dos átomos en un material.

Por otra parte, la familia de antiperovskitas de nuestro interés ( $Mn_3AN$ ) no se encuentra en el grupo de antiperovskitas que han sido reportadas su estado de oxidación y es primordialmente debido a su carácter metálico tan predominante. Además, debido a que exhibe otro tipo de

propiedades interesantes que opacan el interés de entender los enlaces que se forma dentro de la antiperovskita.

### 3. Detalles computacionales

En el presente capítulo se presentan todas las consideraciones que se tuvieron en cuenta para la implementación correcta de los códigos trabajados para las estructuras electrónicas y estados de oxidación de interés. Para esto, se hará una breve descripción sobre las herramientas computacionales que se implementaron y las consideraciones que se debió tener en cuenta para cada una de ellas. Estas consideraciones son de suma importancia debido a que se pueden tener datos imprecisos en los resultados, llevando a encontrar u omitir fenómenos físicos característicos de los materiales. Adicionalmente, todos los cálculos computacionales se realizaron en las supercomputadoras GUANE de la Universidad Industrial de Santander y LNS de la Universidad Autónoma de Puebla.

#### 3.1. DFT y cargas de Bader: códigos VASP y cargas de Bader

En este proyecto de investigación se trabajó con dos herramientas computacionales importantes que fueron esenciales para el análisis de las estructuras electrónicas y distribución electrónica en los átomos de las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$ . Como se ha mencionado anteriormente, para el análisis electrónico se adoptó la teoría funcional de la densidad, el cual se implementó por medio del código *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP). En particular, VASP es un código basado en ondas planas para cálculos de DFT, es decir, expresa la densidad de carga electrónica en una base de ondas planas. Por otro lado, dentro de VASP las interacciones entre ión-electrón son calculadas a partir de pseudopotenciales ultrasuaves o el método de projector-augmented-wave

(PAW). Así que, es posible afirmar que a partir de este código se logra obtener soluciones precisas y estables a las ecuaciones de Kohm-Sham. Además, se tiene una escala favorable del costo computacional con el tamaño del sistema (o cristal) en estudio por medio de adoptar técnicas iterativas de diagonalización y optimized charge-mixing routines (Hafner, 2008). Asimismo, por medio de VASP se pueden realizar varios tipos de cálculos complejos para lograr determinar diversas propiedades de los materiales en estudio. Por ejemplo, es posible hallar la estructura de bandas de materiales que presentan magnetismo no-colineal, además este tipo de cálculo se da a un accesible costo computacional, con la salvedad del que tamaño del sistema no sea muy grande. Por esto, está herramienta computacional es la ideal para entender y analizar el efecto del nitrógeno en la estructura electrónica de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  teniendo en cuenta sus ordenamientos magnéticos AFM no-colineales.

Por otro lado, también se implementó el código del análisis de las cargas de Bader, mencionadas en la sección anterior. Esto se realizó con el fin de estudiar las diferencias que se encuentran en la distribución de la carga electrónica en los átomos de níquel y manganeso por la presencia y ausencia del nitrógeno en el sitio central del octaedro. Para lograr implementarlo en nuestro sistema de estudio, se recurrió al código de *Near-Grid method* desarrollado por el grupo Henkelman (Henkelman et al., 2006). Es necesario usar este método debido a que descomponer la carga del material en contribuciones de átomos individuales no se puede obtener por medio de DFT. Entrando más en detalle, este modelo se basa en dividir el espacio 3D del sistema en volúmenes de Bader, por medio de la densidad de carga electrónica. A su vez, existen diversos métodos para calcular los

volúmenes (o cargas) de Bader, en el caso de esta investigación debido a la implementación de DFT se usará el método planteado por W, Tang *et al* (Tang et al., 2009); conocido como el "near-grid method". Este método consiste en una malla de valores de densidad de carga, donde se elimina la dependencia que tiene la trayectoria con los puntos de la malla a integrar. Adicionalmente, debido al comportamiento metálico de la antiperovskita este es la teoría adecuada para el material.

### 3.2. TEST DE CONVERGENCIA

El test de convergencia es el primer paso que se debe realizar para lograr llevar a cabo exitosamente cualquier tipo de cálculos computacionales en VASP (Sholl and Steckel, 2011). Por ende, es un paso crucial para poder obtener la energía total, estructura electrónica, estructura cristalina y magnética correcta del estado base del cristal. Dentro de este marco de investigación, se busca entender las propiedades electrónicas de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  en presencia y ausencia del nitrógeno, debido a esto las funciones de onda y energía del sistema deben estar bien convergidas (Hafner, 2007), para así evitar obtener resultados erróneos en las estructuras de bandas, densidades de estados y cargas de Bader. Por esto, es vital realizar un test de convergencia de los parámetros computacionales de malla de puntos k y energía de corte. Adicionalmente, es importante destacar que dichos parámetros son independientes, es decir se puede encontrar primero la energía de corte sin conocer, con anterioridad, la malla k en el espacio recíproco. Además, cabe aclarar que, se realizó únicamente el test de convergencia de  $Mn_3NiN$ , debido a que la ausencia del átomo de nitrógeno no cambia la simetría del sistema cristalino (Massa, 2013). Lo anterior es consecuencia de que el nitrógeno se encuentra situado en el punto de mayor simetría de la red cristalina, el cual

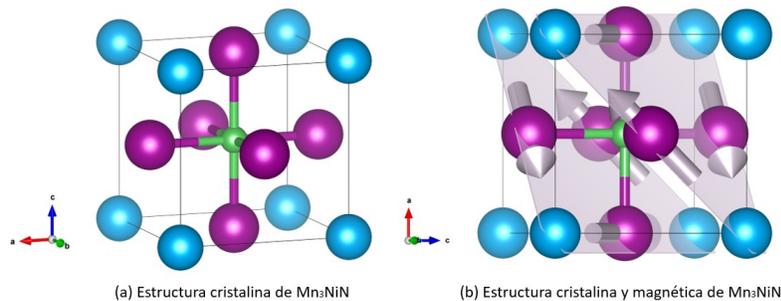
tiene simetría  $Pm\bar{3}m$ . Por esto, se puede concluir que, los valores que se encontraron para la energía de corte y la malla de puntos  $k$  se usan para ambas antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$ .

Los test de convergencia de la malla y energía de corte son cálculos auto-consistentes, es decir que los iones se deben mantener fijos. Adicionalmente, se debió tener en cuenta que se está trabajando con un sistema metálico, es por esto que se eligió un smearing gaussiano, donde a partir de esta aproximación, se logra describir los orbitales parcialmente llenos que se presenta en un metal. Adicionalmente, el ancho del smearing se estableció pequeño para evitar errores en los cálculos. Por otro lado, fue necesario implementar el acoplamiento espín-orbita que se presenta en la antiperovskita dentro del cálculo autoconsistente. Esto se realizó debido al ordenamiento AFM no-colineal que se presenta en la red de Kagomé de los átomos de manganeso en el plano (111) de la antiperovskita (ver Figura 6b). Asimismo, dado a la correlación que se presenta en los electrones 3d del manganeso de la antiperovskita es vital implementar DFT+U, donde U representa la interacción de Coulomb. Este parámetro se ajustó por medio de variar su valor hasta obtener el parámetro de red que mejor se ajustaba al valor experimental, este valor fue de  $U = 2.0$  [eV]. Aunque, dentro de la revisión bibliográfica se encontró que este parámetro no se tiene en cuenta para los cálculos computacionales. En particular, Chen et al. (2017) ha afirmado que dicho U arroja resultados erróneos en la antiperovskita pero esto puede estar directamente relacionada con la mala elección de funcional o energía de corte subestimada, en la siguiente sección se entrará en detalle sobre este parámetro U. Adicionalmente, es crucial la correcta elección de funcional de energía e intercambio, para estos sistemas se decidió usar la aproximación general del gradiente (GGA)

(Perdew et al., 1996) parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-sol). Este funcional PBE-sol es el ideal para el sistema metálico en cuestión debido a que se ha analizado su comportamiento numéricamente y se encontró que es el más eficiente y preciso para metales simples y metales de transición (Perdew et al., 2008). Además, es el que obtiene el valor más cercano a los parámetros de red experimentales.

### Figura 6

A continuación se presenta la estructura cristalina y magnética de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  donde los átomos de manganeso, níquel y nitrógeno son morado, azul y verde respectivamente. (a) Estructura cristalina con simetría  $P3m3$  del material  $Mn_3NiN$  donde se puede observar las posiciones de los átomos y el octaedro que forman los cationes del manganeso (b) Estructura magnética  $\Gamma_{5g}$  que se forma en el plano (111) de la antiperovskita  $Mn_3NiN$ .



Por otro lado, también es necesario describir el sistema cristalino con el cual se realizaron todos los cálculos pertinentes en el test de convergencia. Para esto, como se puede observar en la

Figura 6a, se tiene que este material se encuentra definido a partir de una celda unitaria cúbica con simetría  $P3m3$ , donde solo la conforman cinco átomos (3 manganeso, 1 níquel y 1 nitrógeno). En particular, como se encuentra en la Figura 6a, el manganeso está ubicado en la posición  $(1/2, 1/2, 0)$  del sistema cristalino, el níquel está en  $(0, 0, 0)$ , y el nitrógeno está ubicado en  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . A partir de todas estas consideraciones computacionales, se logró realizar el test de convergencia de la energía de corte y la malla de puntos k.

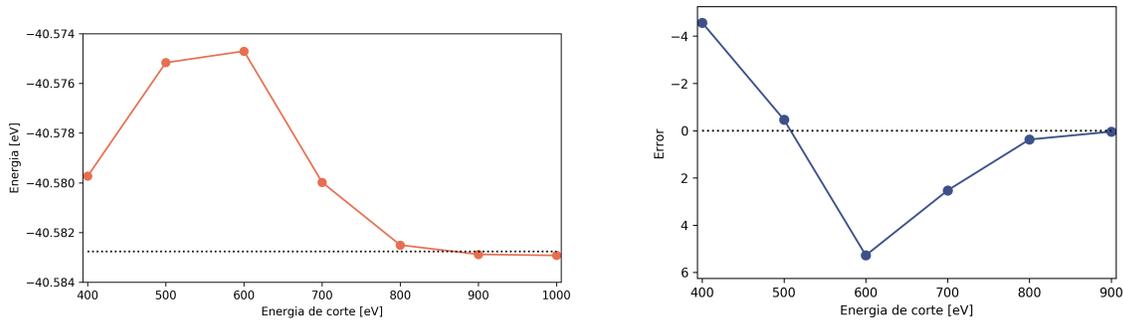
### ***3.2.1. Energía de corte***

Como se mencionó anteriormente, para poder encontrar el valor de la energía de corte fue necesario realizar varios cálculos auto-consistentes. Para esto, se dejaron invariantes los parámetros explicados anteriormente y se eligió una malla de puntos k considerablemente grande y cuadrada, debido a la naturaleza metálica del cristal y su simetría cúbica respectivamente. Por lo tanto, se eligió una malla  $8 \times 8 \times 8$ . A partir de esto, se realizaron siete cálculos auto-consistentes en el cual se varió el valor de la energía de corte cada 100 [eV] desde 400 [eV] hasta 1000 [eV]. Al analizar la energía total del sistema en los archivos de salida de cada cálculo auto-consistente, se obtuvo la siguiente gráfica

De la figura anterior se resalta que los datos de la energía de corte de la gráfica 7a comienzan a converger desde los 800 [eV] en adelante. Es decir, desde este valor en adelante se comienza apreciar variaciones despreciables de la energía total del sistema. Es decir que la celda unitaria se encuentra estable con esta energía. Para confirmar este hecho, se encontró el error de la energía total del sistema con respecto de su energía de corte (ver Figura 7b); es importante resaltar que se busca una energía de corte con un error menor de 1 [meV]. A partir de la gráfica, se observa que

Figura 7

*Test de convergencia para la energía del sistema en función de la energía de corte de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  con ordenamiento magnético  $AFM \Gamma_{5g}$ .*



(a) Energía total del sistema en función de la energía de corte.

(b) Tendencia del error de la energía de corte.

la energía mayor a 800 [eV] tiene un error menor a 1 [meV]. Por lo tanto, se elige a la energía de corte de menor valor en el rango encontrado para reducir tiempo computacional de los cálculos a realizar. Por ende, la energía de corte que se empleará para todos los cálculos de las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  es 800 [eV].

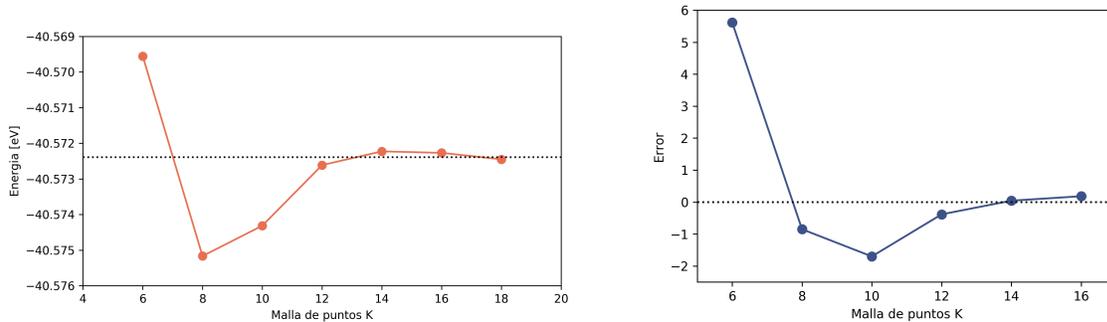
### 3.2.2. Malla de puntos $k$

Consecuentemente, se realizó un paso a paso similar al test de la energía de corte con ciertas modificaciones. Nuevamente se realizaron cálculos autoconsistentes donde se mantuvieron invariantes todos los parámetros mencionados anteriormente a excepción de la energía de corte y la malla del espacio recíproco. Para este caso, se trabajó con una energía de corte de 500 [eV] y una malla cuadrada  $M \times M \times M$  donde se usaron los siguientes valores pares de  $M$  (4,6,8,10,12,14,16,18). Después de esto, se extrajo la energía total de cada malla  $M$  y a partir de esto se obtuvieron las

siguientes gráficas,

Figura 8

*Test de convergencia para la energía del sistema en función de la malla  $M \times M \times M$  de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  con ordenamiento magnético AFM  $\Gamma_{5g}$ .*



(a) Energía total del sistema en función de la malla de puntos k.

(b) Tendencia del error de la malla reciproca.

Observando la gráfica 8a y 8b se encuentra que para un  $M \geq 12$  la energía converge hacia un valor determinado y el error de estos disminuyen notoriamente a un valor menor a 1 [meV]. Por esto, se eligió a la malla  $M = 12$  para realizar los cálculos pertinentes en este marco de investigación.

### 3.3. Optimizaciones estructurales

Después de haber obtenido las dimensiones apropiadas de la malla de puntos k y la energía de corte del sistema a estudiar, el siguiente paso a seguir es optimizar la estructura cristalina también conocido como relajación geométrica. Este paso es importante debido a que se necesita que las funciones de onda del material se encuentren en el estado base, en otras palabras deben estar en su posición de mínima energía por medio de los iones. Es decir, que para este cálculo se debe

permitir el movimiento de los iones y se debe realizar un proceso iterativo. Dentro de la comunidad de primeros principios, este paso es importante debido a que para poder obtener resultados coherentes con el experimento, se debe tener la estructura cristalina relajada (sin ninguna presión sobre él). El proceso consiste del siguiente paso a paso, los iones dentro de la celda unitaria se mueven una distancia pequeña en cualquiera dirección y se realiza un cálculo auto-consistente por medio del teorema de Hellman-Feynman (para mayor detalle veáse sección 3.3) (Stanton, 1962). Luego, el cálculo termina el bucle con la condición de que cuando la diferencia entre la energía total de la iteración  $j$  y  $j+1$  sean menores a un parámetro de tolerancia puesto por el usuario, el cual comúnmente puede estar en  $1 \times 10^{-4}$  [eV] -  $1 \times 10^{-6}$  [eV]. Además, para verificar que el sistema no se encuentra en un mínimo local, se debe tener que la primera derivada de la energía, es decir la fuerza, sea cero (Sholl and Steckel, 2011).

### ***3.3.1. Fijación de la energía de Coulomb $U$ :***

Debido a la naturaleza altamente correlacionada del manganeso presente en las estructuras de las antiperovskitas fue necesario tener en cuenta una mejor descripción de la energía de intercambio y correlación que la que brinda DFT. Actualmente, existen diferentes métodos que tratan con este problema. Entre ellos se tiene que los mas importantes son los funcionales híbridos y el método de DFT+U. La diferencia principal entre estos dos es que el primero requiere un gasto computacional mucho mas grande que el segundo. Sin embargo, es conocido en la literatura que al comparar estos dos métodos, la precisión que se obtiene es prácticamente igual (Hong et al., 2012). Teniendo en cuenta la relación entre precisión y costo computacional, el método DFT+U se clasifica como el método indicado para mejorar la descripción de la energía de intercambio y

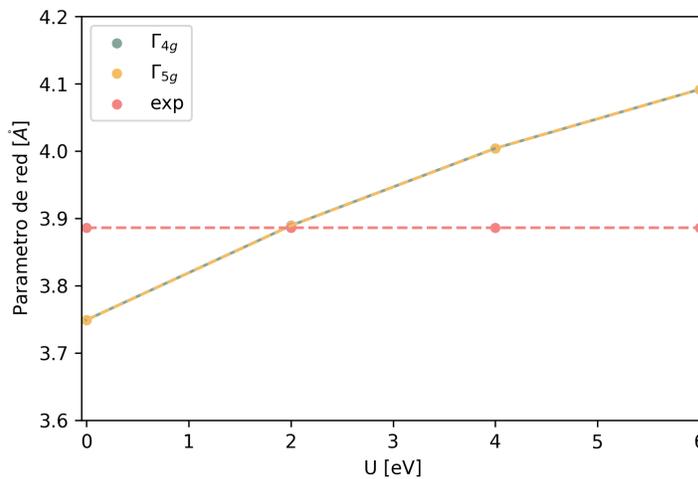
correlación. Asimismo, este método presenta como tarea principal el poder determinar de manera precisa el valor del parámetro  $U$  que reproduce mejor la física del sistema. Por esta razón, fue necesario realizar una correcta fijación del parámetro  $U$  con el fin de obtener un resultado acertado en los cálculos. Actualmente, existen diferentes formas de fijar el valor del parámetro  $U$ . Por ejemplo, es posible fijarlo a partir de cálculos de primeros principios (Aryasetiawan et al., 2006) o fijarlo semi-empíricamente ajustando el valor de  $U$  hasta encontrar un acuerdo con los resultados experimentales de las propiedades físicas del sistema.

Por otro lado, a pesar de las limitaciones de elegir el valor de  $U$  de forma semi-empírica, se encontró que es la práctica más común utilizada en la literatura. Donde el valor de  $U$  generalmente se compara con el ancho de banda experimental para sistemas aislantes. En particular, esta tendencia semi-empírica en la implementación práctica de  $U$  es tan popular debido al bajo costo computacional que representa en comparación con otras metodologías. En el caso de esta investigación, el parámetro de red fue el punto de referencia en esta fijación del  $U$ . Es decir, se usó el parámetro de red del sistema como el observable para fijar el valor del parámetro  $U$ . Esto debido a la necesidad de obtener la mejor reproducción del volumen experimental debido a la expansión térmica anómala reportada en este material (Wu et al., 2013). Para que sea más fácil observar el ajuste de la energía de Coulomb  $U$  se realizó la gráfica de la Figura 9, en la cual se puede ver que se gráfica la evolución del parámetro de red como función del valor del parámetro  $U$ . Además, se realizaron cálculos para diferentes ordenamientos magnéticos reportados en el material para demostrar que el ordenamiento no influye en la elección del valor del parámetro  $U$  al usar como

referencia el parámetro de red.

Figura 9

*Variación progresiva del parámetro de red de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  al aumentar el valor del parámetro  $U$  teniendo en cuenta los ordenamientos AFM no colineales  $\Gamma_{4g}$  y  $\Gamma_{5g}$ .*



Para construir la gráfica de la Fig.9 se realizaron múltiples cálculos de optimización estructural como los descritos en la sección 3.3. Para realizar cada cálculo, se varió únicamente el valor efectivo de la interacción de Coulomb entre electrones a través de la variación del parámetro  $U$ . De cada uno de estos cálculos, fue importante observar el parámetro de red obtenido para la estructura relajada. En el proceso, se realizó una primera optimización estructural sin incluir el parámetro  $U$ . Posteriormente, se incrementó la correlación al variar el parámetro  $U$  en pasos de  $2[eV]$ . Donde los cálculos se realizaron hasta  $U=6[eV]$  ya que hasta este valor se pudo observar una tendencia marcada en la gráfica. Dicha tendencia consistía en un incremento progresivo del parámetro de red al aumentar la correlación.

Adicionalmente, teniendo en cuenta el valor del parámetro de red experimental reportado por Fruchart et al. (1971), se escogió el parámetro  $U$  con el cual se obtuvo el parámetro de red calculado teóricamente que más coincidía con el experimental. Como se puede ver en la Figura 9, usando un valor de  $U=2[eV]$ , se obtiene un resultado teórico bastante preciso con respecto al valor reportado experimentalmente. Por esta razón, el valor escogido mediante la fijación del valor de  $U$  para realizar esta investigación fue  $U=2[eV]$ . Por otra parte, dentro de la revisión bibliográfica se encontró que el parámetro  $U$  no se tiene en cuenta en los cálculos computacionales realizados para antiperovskitas, como se enunció anteriormente. Sin embargo, en esta sección se observó que inicialmente la correlación se encontraba subestimada y al incrementarla se obtenía una buena descripción teórica del volumen del sistema. Por lo tanto, es posible que este argumento encontrada en la literatura puede estar directamente relacionada a la mala elección del funcional de intercambio y correlación o a la elección de una energía de corte muy baja.

### **3.4. Estructuras electrónicas**

Luego de tener los átomos en su posición de mínima energía, se procede a realizar un cálculo autoconsistente nuevamente por medio del teorema de Hellman-Feynmann (Stanton, 1962). Es necesario volver a realizar el cálculo autoconsistente con los átomos en sus nuevas posiciones para refinar la energía de la densidad de carga; con esto se puede evitar tener errores grandes u obtener más precisión. Así que, la única diferencia computacional entre el cálculo autoconsistente y el proceso descrito en la sección 3.3, es que los sitios atómicos se mantienen fijos mientras se resuelve la ecuación de Kohm-Sham. Entrando más en detalle, el cálculo autoconsistente se comienza fijando

una densidad de carga prueba, el cual es comúnmente la superposición de la densidad de carga de cada átomo individual dentro del cristal. Luego, se procede a definir el potencial efectivo y resolver numéricamente las ecuaciones de Kohn-Sham. Seguido de esto, se obtendría una nueva densidad de carga y la energía total de este. Además, en el caso de que la diferencia de la energía de prueba y la energía de la nueva densidad no aproximen a cero o al factor de tolerancia puesto, entonces se repite el proceso  $n$  veces hasta cumplir esta condición. Después de obtener la densidad de carga adecuada, se logra encontrar las estructuras de bandas y densidades de estados.

### ***3.4.1. Dispersión de electrones***

Luego de obtener la densidad de carga del sistema, se debe elegir el camino en la zona de Brillouin de interés para el estudio. Es decir, dentro de la malla de puntos  $k$  se define el camino en el espacio recíproco en cual se desea proyectar la densidad de carga obtenido en el cálculo autoconsistente descrito anteriormente. Es decir que, este cálculo no se puede clasificar como autoconsistente ya que no se está resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, sino proyectando la solución sobre unos vectores  $k$ . Al final, se obtendría una banda por electrón, que a su vez se encuentra degenerada por el espín.

### ***3.4.2. Densidad de estados***

De igual forma, en la densidad de estados tampoco se realiza un cálculo autoconsistente. Pero, los cálculos computacionales y matemáticos de este es diferente al de la estructura de bandas. En este caso, se integra la densidad de carga obtenida en el cálculo autoconsistente en el espacio recíproco, el cual es limitado por la malla de puntos  $k$ . Por ende, se tendría como resultado una sola banda el cual describe el número de estados con energías en el intervalo de  $(E, E+dE)$ .

### 3.5. Near-grid method: cargas de Bader

Existen diversos métodos para calcular los volúmenes de Bader, en el caso de esta investigación debido a la implementación de DFT se usará el método planteado por Tang et al. (2009); conocido como el *near-grid method*. Este método consiste en una malla de valores de densidad de carga, donde se elimina la dependencia que tiene la trayectoria con los puntos de la malla, ya que en otros métodos la trayectoria se encontraba limitada a direcciones paralelas a los puntos de ésta. Los pasos a seguir dentro de la implementación para poder encontrar los volúmenes de Bader y superficies son las siguientes:

1. Primero, se debe tener la densidad de carga del sistema, esto se encuentra por medio de un cálculo autoconsistente por medio de DFT.
2. Luego, se elige un punto inicial en la malla dado por (i,j,k).
3. Después de esto, se calcula el  $\nabla n$  de los 6 vecinos más cercanos al punto de origen. Lo anterior se halla a partir del método de diferencias finitas centrales, con esto se tiene que el gradiente de la densidad de carga para cada componente es:

$$\nabla n_x = \frac{n(i+1, j, k) - n(i-1, j, k)}{|r(i+1, j, k) - r(i-1, j, k)|}, \quad (33)$$

$$\nabla n_y = \frac{n(i, j+1, k) - n(i, j-1, k)}{|r(i, j+1, k) - r(i, j-1, k)|}, \quad (34)$$

$$\nabla n_z = \frac{n(i, j, k+1) - n(i, j, k-1))}{|r(i, j, k+1) - r(i, j, k-1)|}. \quad (35)$$

4. Para poder seguir la trayectoria del gradiente es necesario introducir un vector el cual va en dirección del gradiente. Este vector toma la trayectoria fuera de la malla como se puede ver en la Figura 10, para esto se utilizan las tres ecuaciones anteriores:

$$r_{grad} = c(\nabla n_x, \nabla n_y, \nabla n_z). \quad (36)$$

La constante  $c$  es tomada para que el vector  $r_{grad}$  este confinado del punto de la malla inicial al del vecino

$$c = \text{mín} \left( \frac{dx}{|\nabla n_x|}, \frac{dy}{|\nabla n_y|}, \frac{dz}{|\nabla n_z|} \right), \quad (37)$$

donde  $dx, dy$  e  $dz$  son los espaciados entre puntos de la malla en las direcciones  $x, y$  e  $z$  en coordenadas cartesianas.

5. Ahora se realiza el paso hacia el vecino más cercano, denotado como  $r_{grid}$ , este va en dirección a la malla. Dentro de la Figura 10 se puede ver que este vector es paralelo a la malla.
6. Se calcula el vector de corrección, la cual es:

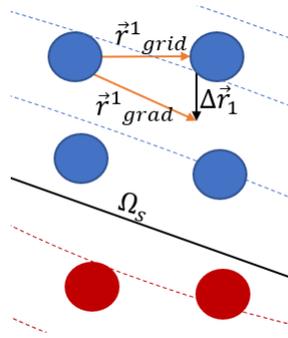
$$\Delta r_1 = r_{grad}^1 - r_{grid}^1. \quad (38)$$

Dado que este es el primer salto entonces se denomina como  $r_{grad}^1$  y  $r_{grid}^1$ . Este primer salto

se puede ilustrar gráficamente en la Figura 10, en esta figura se muestra como serían los vectores al seguir los pasos del 1 al 6 del algoritmo mencionados anteriormente.

Figura 10

*Ilustración de la malla y los pasos 1-6 del algoritmo. Las líneas punteadas son el gradiente de la densidad de corriente y la línea negra denotada por  $\Omega_s$  es la superficie de flujo cero que divide las dos zonas de los volúmenes de Bader (Tang et al., 2009).*



7. Para el paso n-ésimo, se calcula el vector de corrección como:

$$\Delta r_n = \Delta r_{n-1} + (r_{grad}^n - r_{grid}^n). \quad (39)$$

8. La trayectoria ascendente termina cuando se cumpla uno de los siguientes: i) Cuando se alcancé un máximo de densidad de carga, o ii) Cuando se alcanza un punto para el cual el mismo punto y todos sus vecinos son asignados a la misma región de Bader. En cualquiera de los dos casos todos los puntos de la malla a lo largo de la trayectoria ascendente se les asigna la misma región de Bader que los puntos finales de la trayectoria.

El método *near-grid* puede ser visto como un proceso de hopping porque va saltando de

punto en la red a otro punto teniendo en cuenta también la dirección del gradiente  $r_{grad}$  hasta llegar a una densidad de corriente máxima.

#### 4. Análisis y discusión de resultados

En base a los desarrollos presentados en el capítulo anterior, se analiza a continuación la estructura cristalina, magnética y electrónica de la antiperovskita  $\text{Mn}_3\text{NiN}$  y el intermetálico  $\text{Mn}_3\text{Ni}$ . Primordialmente, el análisis se enfocó en comparar y explicar las diferencias y/o similitudes que existen entre las estructuras cristalinas y electrónicas ante la *presencia* del nitrógeno en el sitio aniónico central. Adicionalmente, por medio de las cargas de Bader se analizó el cambio en la carga alrededor de los iones Mn y Ni por la presencia del nitrógeno.

##### 4.1. Estructura magnética y cristalina de $\text{Mn}_3\text{NiN}$ y $\text{Mn}_3\text{Ni}$

Por medio del test de convergencia, descrito en la sección 3.2, se logró realizar las optimizaciones de las estructuras cristalinas y magnéticas para encontrar el estado base de ambos materiales en ausencia y presencia del nitrógeno. Es importante destacar que para encontrar los parámetros de la celda cristalina y magnética relajada, se debió permitir el movimiento de los iones y tener en cuenta los vectores de los momentos magnéticos de cada átomo de manganeso que se presenta debido al magnetismo no-colineal que surge por la posición en la que se encuentran los átomos de manganeso en la celda unitaria de los cristales. A partir de estas consideraciones, se encuentran las posiciones de mínima energía de cada átomo en los cristales y los parámetros de red de cada celda cristalina. Con esto, se logró analizar el efecto del nitrógeno en la energía total del sistema, estructura cristalina y magnética. Adicionalmente, se logró comparar los resultados teóricos obtenidos con los resultados experimentales reportados para  $\text{Mn}_3\text{NiN}$  y de esta manera comprobar la

veracidad de los resultados hallados en este marco de investigación. Por otro lado, también se debe resaltar que el intermetálico  $\text{Mn}_3\text{Ni}$  aún no ha sido reportado como un material vibracionalmente estable; es por esto que se procedió primero a verificar su estabilidad estructural por medio del análisis de la dispersión de fonones (ver Apéndice 1). A continuación se presentan los resultados y análisis de cada uno de estos.

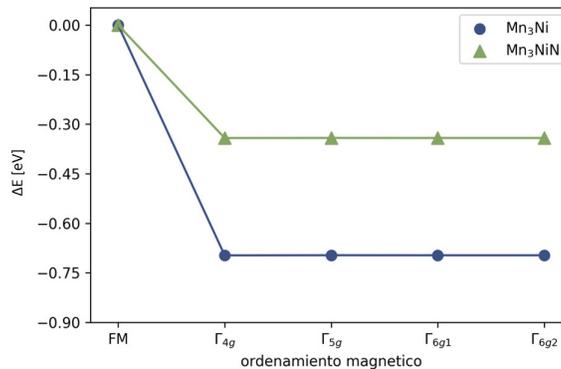
#### ***4.1.1. Efecto del nitrógeno en la estructura cristalina***

A partir de los cálculos de la optimización de la estructura cristalina y magnética, se encontró que la presencia del nitrógeno disminuye aproximadamente 10 eV la energía total del cristal. Adicionalmente, se ha reportado experimentalmente que la antiperovskita  $\text{Mn}_3\text{NiN}$  tiene dos estructuras magnéticas presentes que son  $\Gamma_{4g}$  y  $\Gamma_{5g}$  (Fruchart and F. Bertaut, 1978). Asimismo, también, se estudió tres estructuras magnéticas adicionales para los cristales  $\text{Mn}_3\text{NiN}$  y  $\text{Mn}_3\text{Ni}$  que son FM no-colineal,  $\Gamma_{6g1}$  y  $\Gamma_{6g2}$ . La estructura FM no-colineal es un estado magnético metaestable de estos materiales que aún no ha sido reportado. Mientras que las dos estructuras restantes se han reportado en el intermetálico  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  (Suzuki et al., 2017) y su representación irreducible es  $\Gamma_{6g1}$  y  $\Gamma_{6g2}$ . Estos ordenamientos se estudian adicionalmente debido a que los cristales  $\text{Mn}_3\text{Ni}$  y  $\text{Mn}_3\text{NiN}$  se encuentran en el mismo grupo de simetría que  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ , por ende son permitidos por simetría en la antiperovskita de nuestro interés. De este modo, se verificó teóricamente que el estado FM no-colineal es un estado excitado para ambas antiperovskitas mientras que los cuatro estados AFM no-colineales, permitidos por simetría, se encuentran muy cercanos a la degeneración como se puede apreciar en la Figura 11. La diferencia de energía entre los estados AFM es, en promedio, alrededor de 0.04 meV en presencia del nitrógeno, pero al momento de tener una vacancia en el

centro del octaedro en la antiperovskita se encuentra que esta diferencia aumenta a 0.08 meV. Lo anterior significa que la presencia del nitrógeno aumenta más la degeneración del sistema por un pequeño valor de 0.04 meV debido a que la brecha energética disminuye. Esta diferencia de energía se encuentra dentro del rango de error, por ende la brecha energética entre ordenamientos es igual para ambos materiales, es decir tienen la misma degeneración.

Figura 11

*Diferencia de energía ( $\Delta E = E - E_{FM}$ ) entre cada ordenamiento AFM no-colineal con el ordenamiento FM no-colineal de las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$ . Se observa que el estado ferromagnético tiene una mayor energía que los estados antiferromagnéticos.*



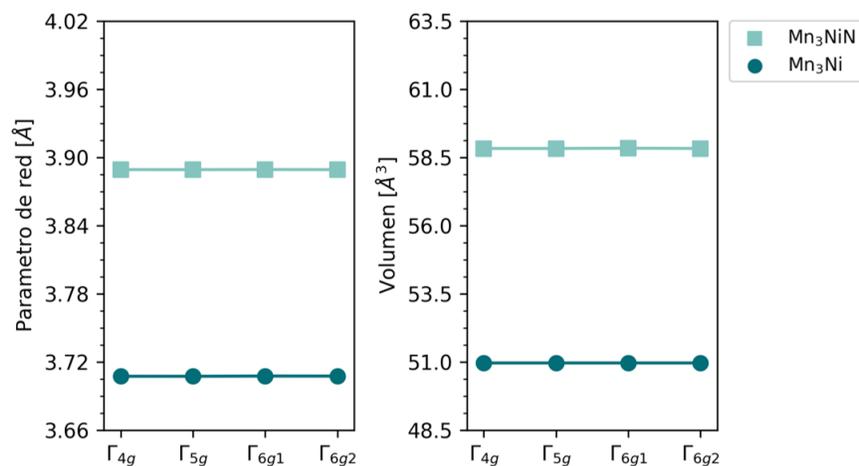
En particular, en la Figura 11 se muestra la tendencia lineal que se encuentra entre los ordenamientos magnéticos y la energía total del sistema cristalino. En general, a partir de la Figura 11, se puede destacar que nuestro estudio electrónico se enfoca únicamente en estudiar los ordenamientos de más baja energía para ambas antiperovskitas, los cuales son los AFM no-colineales. Adicionalmente, es de interés resaltar en la Tabla 1 que los momentos magnéticos de los ordenamientos AFM sufren cambios poco apreciables entre las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$ , lo cual

se discutirá en detalle más adelante.

Otro parámetro importante de analizar dentro de la optimización de la estructura cristalina es el cambio de volumen que se obtiene por la presencia del nitrógeno representado en la Figura 12. En esta gráfica se observan dos características importantes, que son la dependencia del parámetro de red con respecto del ordenamiento magnético y la dependencia del parámetro de red con respecto de la ocupación en el sitio octaedral.

Figura 12

*Parámetro de red y volumen para la antiperovskita  $Mn_3NiN$  en presencia y ausencia del nitrógeno en el sitio central para cada ordenamiento magnético. La línea azul claro representa la antiperovskita  $Mn_3NiN$  y la línea azul oscuro  $Mn_3Ni$ .*



Principalmente, se encontró que la simetría del sistema cristalino se mantuvo invariante, es decir que en ambos materiales, y en todos los ordenamientos magnéticos, la simetría  $Pm\bar{3}m$

se conserva. Con esto se tiene que el parámetro de red  $a$  es el mismo para todos los lados de la celda unitaria y los ángulos entre los vectores base de la celda cristalina forman ángulos de  $90^\circ$ . Lo cual indica que la presencia y/o ausencia del nitrógeno no afecta la simetría estructural de la antiperovskita. Esto es debido a que el nitrógeno se encuentra localizado en el punto de alta simetría de esta estructura cristalina cúbica, si de alguna manera se llegase a desplazar fuera del punto octaedral se observaría una distorsión en la estructura cristalina debido a su presencia y/o ausencia. En particular, los resultados de los parámetros de red hallados teóricamente se encuentran en la Figura 12. Para el intermetálico  $Mn_3Ni$ , se obtuvo un parámetro de red de  $3.707 \text{ \AA}$ , para todos sus ordenamientos magnéticos. En cambio, al introducir nitrógeno se encuentra que la celda cristalina se expande, por ende, el parámetro de red hallado computacionalmente de esta antiperovskita fue de  $3.889 \text{ \AA}$ , el cual tiene un error de  $0.08 \%$  con respecto al reportado experimentalmente (Takenaka et al., 2014) (Jardin and Labbe, 1983). La expansión de  $0.2 \text{ \AA}$  de la celda cristalina concuerda con lo esperado, ya que al introducir un átomo adicional a la celda cristalina se espera que la ocupación de este ion aumente el parámetro de red.

#### ***4.1.2. Efecto del nitrógeno en la estructura magnética***

Por otro lado, es también crucial analizar la estructura magnética de ambos cristales cúbicos en presencia y ausencia del nitrógeno. En la Figura 13, se encuentran representados los momentos magnéticos que se obtuvieron en la relajación estructural para cada ordenamiento magnético, los átomos morados y azules son manganeso y níquel respectivamente. Se puede destacar que en la Figura 13 se observa que en el ordenamiento FM no-colineal los átomos de níquel obtienen un momento magnético asociado de un valor de  $0.571 \mu_B$  y  $0.705 \mu_B$  sin y con nitrógeno respectiva-

mente. Esto es debido a que el níquel se encuentra parcialmente lleno, por ende tiene una carga eléctrica en su capa de valencia. Esto conlleva a que el níquel interactue con el momento magnético más próximo, el cual es el manganeso y debido a la interacción magnética RKKY entre estos momentos magnéticos surge dicho ordenamiento ferromagnético en el níquel. Pero, es importante resaltar nuevamente que dicho estado FM-no colineal es metaestable, así que la probabilidad de que el sistema se encuentre en ese estado es bajo.

Por otro lado, en los ordenamientos antiferromagnéticos, en presencia y ausencia de nitrógeno, se encontró que el momento magnético del níquel desaparece (ver Tabla 1) lo cual es consecuente con lo observado por Fruchart *et al.* (Fruchart and F. Bertaut, 1978). De acuerdo a lo que se conoce del criterio de Stoner, este parámetro indica si en el metal se tendrá ferromagnetismo espontáneo (Blundell, 2003), el cual está escrito como

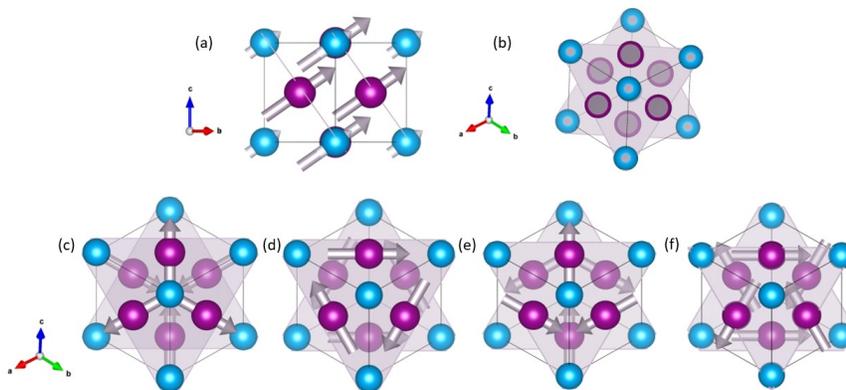
$$U_g(E_f) \geq 1, \quad (40)$$

donde  $U_g$  es la energía de Coloumb y  $E_f$  es la energía de Fermi. Este criterio establece que para que se tenga ferromagnetismo en metales es necesario que los efectos de Coloumb sean fuertes y que sea grande la densidad de estados en el nivel de Fermi. Como se mostrará más adelante, se espera que la cantidad de estados en el nivel de Fermi sea menor a uno, por ende no se puede obtener ferromagnetismo en los sitios de níquel. Además, las interacciones magnéticas de Ni-Ni son muy débiles ya que la distancia entre estos átomos es considerablemente grande en la

antiperovskita. Por ende, la interacción RKKY es débil y no se encuentra magnetismo en el sitio de níquel. Por lo tanto, estas dos consideraciones no permite la aparición de momento magnético en níquel como se muestra en la Tabla 1 para el ordenamiento antiferromagnético.

Figura 13

*Estructuras magnéticas obtenidas en la relajación estructural de las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  (a) Ordenamiento ferromagnético (FM) no-colineal en los átomos de Manganeso y Níquel (b) Ordenamiento FM no-colineal visto en el plano (111) de la estructura cristalina (c) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{4g}$  (d) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{5g}$  (e) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{6g1}$  (f) Ordenamiento magnético  $\Gamma_{6g2}$ .*



Adicionalmente, los valores de los momentos magnéticos hallados para los átomos magnéticamente activos en la antiperovskita se encuentran reportados en la Tabla 1. Por otra parte, al analizar la estructura magnética con las posiciones de los manganesos en su posición de mínima energía, se logró verificar que estos átomos de manganeso forman un triángulo equilátero. Además, debido a la geometría en la que se encuentran los momentos magnéticos, las interacciones

magnéticas que existen de Mn-Mn hace que surja magnetismo no-colineal en el estado antiferromagnético. Aunque, uno de los resultados inesperados que se obtuvo fue el despreciable cambio observado en los momentos magnéticos del manganeso ante el cambio en el sitio central octaedral. Antes de entrar en detalle, es necesario destacar que dentro del cálculo computacional de los momentos magnéticos se realiza una integración del número de estados sobre una esfera de radio  $r$  para cada sitio atómico. Por ende, a causa del aumento del parámetro de red, es posible que el radio de la esfera de integración también aumentará para compensar este cambio en el parámetro de red. De esta manera, dicha expansión volumétrica podría causar que se tenga el mismo momento magnético en ambos materiales. Adicionalmente, de acuerdo a los resultados experimentales, se ha reportado que el momento magnético del manganeso en  $\text{Mn}_3\text{NiN}$  es aproximadamente  $2.45 \mu_B$  (Kodama et al., 2010), al comparar con los resultados obtenidos, se obtiene un error de 42.85%. A diferencia del parámetro de red, este error es bastante alto, el origen de la sobrestimación en el valor del momento magnético se debe a la implementación de la corrección de la energía de repulsión entre los electrones (DFT+U). Se ha reportado previamente que esta corrección sobrestima el momento magnético en sistemas cristalinos (Griffin and Spaldin, 2017). Aunque, dado a la alta correlación que existe entre los electrones del orbital  $d$  de los iones, fue necesario incluir esta corrección para poder tener el correcto parámetro de red y de esta manera calcular la correcta dispersión de electrones en el nivel de Fermi.

Por otro lado, como se comentó en la sección anterior, se obtuvo una expansión en la celda cristalina debido a la presencia del nitrógeno. Esto directamente afecta las distancias entre los planos de Kagomé; en la Figura 14 se puede visualizar el aumento de la distancia entre los pla-

Tabla 1

A continuación se presentan los momentos magnéticos sobre los átomos con orbital 3d, Manganeso y Níquel, dentro de la antiperovskita Mn<sub>3</sub>NiN<sub>x</sub> para cada ordenamiento magnético (OM).

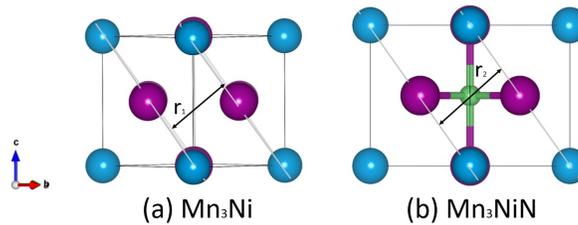
Ordenamiento magnetico	Mn <sub>3</sub> Ni		Mn <sub>3</sub> NiN	
	Mn[ $\mu_B$ ]	Ni[ $\mu_B$ ]	Mn[ $\mu_B$ ]	Ni[ $\mu_B$ ]
FM	3.857	0.571	3.536	0.705
$\Gamma_{4g}$	3.592	0.0	3.564	0.0
$\Gamma_{5g}$	3.592	0.0	3.564	0.0
$\Gamma_{6g-1}$	3.592	0.0	3.564	0.0
$\Gamma_{6g-2}$	3.591	0.0	3.564	0.0

nos debido al nitrógeno, donde  $r_1$  es la distancia sin nitrógeno y  $r_2$  es la distancia en presencia del nitrógeno. En particular, se encontró que para todos los cuatro ordenamientos magnéticos del intermetálico Mn<sub>3</sub>Ni, la separación  $r_1$  es igual a 2.62 Å. Este parámetro se amplía al introducir el nitrógeno en el sitio central del octaedro, se obtuvo que la distancia aumentó 0.13 Å debido a la introducción del nitrógeno, con esto se obtuvo que la distancia de separación para Mn<sub>3</sub>NiN es igual a 2.75 Å. Es decir, se esperaría que la interacción eléctrica Mn-Mn entre planos de Kagomé se debilité, ya que la interacción de Coulomb es inversamente proporcional a la distancia entre las cargas (Griffiths, 1962).

Teniendo en cuenta que la frustración magnética se encuentra presente donde el arreglo de los átomos de manganeso es triangular entonces se puede decir que las distancias entre los iones de manganeso en el plano (111) son importantes para la constante de intercambio entre los momentos magnéticos. En la Figura 15, se encuentra representado gráficamente lo que ocurre entre las distancias de los momentos magnéticos situados en los sitios del manganeso. Asimismo, como

Figura 14

Cambio en la distancia entre redes de Kagomé vistas en los planos (111) de las estructuras cristalinas, donde el azul, morado y verde son los átomos de níquel, manganeso y nitrógeno respectivamente (a) Distancia  $r_1$  entre planos para el cristal cúbico sin nitrógeno ( $Mn_3Ni$ ) (b) Distancia  $r_2$  entre los planos con la presencia del nitrógeno  $Mn_3NiN$ .

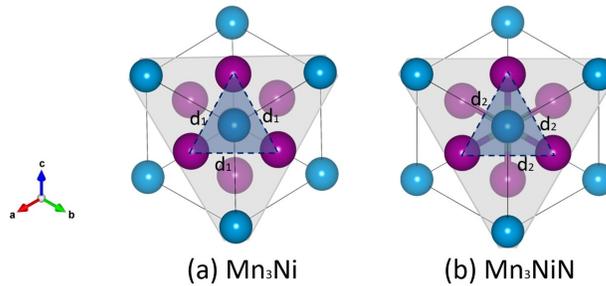


se evidenció un incremento en la distancia entre redes de Kagomé, se encontró que las distancias entre los cationes de Mn-Mn dentro del plano (111) también incrementó por consecuencia del nitrógeno. En particular, se encontró que la distancia entre Mn-Mn en ausencia de nitrógeno es  $2.62 \text{ \AA}$ , y luego al ubicar el nitrógeno en el sitio central del octaedro se tiene que esta distancia incrementa a  $2.75 \text{ \AA}$ . En vista de esto, se espera nuevamente que haya un cambio significativo en el valor de la constante de intercambio, que es la que define la interacción magnética en este caso (Blundell, 2003), ya que los momentos magnéticos se encuentran más distanciados. Es decir, de acuerdo a nuestros resultados, el nitrógeno podría hacer disminuir el valor de la constante de intercambio.

En conclusión, los parámetros computacionales elegidos son los adecuados para estos ma-

Figura 15

*Cambio en la distancia entre Mn-Mn dentro del plano (111) de las estructuras magnéticas (a) Distancia  $d_1$  entre Mn-Mn en el mismo plano en ausencia de nitrógeno ( $Mn_3Ni$ ) (b) Distancia  $d_2$  Mn-Mn en el mismo plano en presencia de nitrógeno ( $Mn_3NiN$ ).*



teriales. En específico, debido a que los datos teóricos obtenidos a partir de la implementación de DFT en VASP reproducen con buena precisión los reportados experimentalmente. Además, a partir de la optimización de la estructura cristalina y magnética se logró encontrar las densidades de estados, estructura de bandas electrónicas y cargas de Bader.

#### 4.2. Caracterización electrónica de $Mn_3NiN$ y $Mn_3Ni$

En base a la optimización estructural de la antiperovskita con y sin nitrógeno, se logró realizar un análisis electrónico profundo del cristal en su estado base. Para esto, fue necesario resolver las ecuaciones de Kohm-Sham descrito en la sección 2.1.2. A partir de resolver las ecuaciones de Kohm-Sham, se obtuvo la densidad electrónica correcta del sistema, el cual llevó a 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 obtuvo la estructura

electrónica de los materiales, y a su vez, la densidades de estados. Con esto se logró contrastar los resultados con la ausencia y presencia del nitrógeno, y además constatar que se tiene un cambio en la ocupación electrónica por la estructura tipo-perovskita. Los cálculos para las bandas electrónicas y densidades de estados se realizaron por medio del código VASP (Kresse and Joubert, 1999) y para el post procesamiento de estos resultados se recurrió al código P4Vasp y PyProcar (Herath et al., 2020).

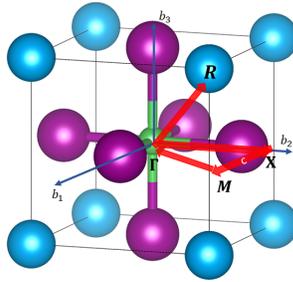
#### ***4.2.1. Alteración en la estructura de bandas por la presencia del nitrógeno***

Para lograr analizar el efecto del nitrógeno sobre los electrones del material, es necesario calcular las bandas electrónicas del sistema en presencia y ausencia de nitrógeno. Adicional a esto, la elección del camino en la primera zona de Brillouin es crucial ya que este depende del fenómeno que se desee estudiar en la estructura cristalina. Por esto, debido a que nuestro objetivo principal era analizar la importancia del nitrógeno en la antiperovskita  $Mn_3NiN$ , se decidió tomar el camino  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R en la primera zona de Brillouin. Este camino se encuentra representado en la Figura 16 por medio de las flechas rojas; además, como se puede observar en la Figura 16, los puntos de alta simetría elegidos pasan por los enlaces que se crea entre N-Mn y N-Ni. Este camino elegido fue crucial, ya que por medio de este, se logró apreciar cambios significativos en la estructura de bandas producto de la presencia y/o ausencia del nitrógeno.

Así que, al proyectar las funciones de onda en el camino  $k$  del espacio recíproco elegido, se obtuvo la estructura de bandas total en la Figura 17. Dentro de esta figura se encuentran las comparaciones entre  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$  para los cuatro ordenamientos antiferromagnéticos permitidos. Además, el nivel de Fermi se encuentra ubicado en cero en la gráfica y, como es de esperarse

Figura 16

*Camino en la primera zona de Brillouin elegido para la antiperovskita en presencia y ausencia de nitrógeno.*

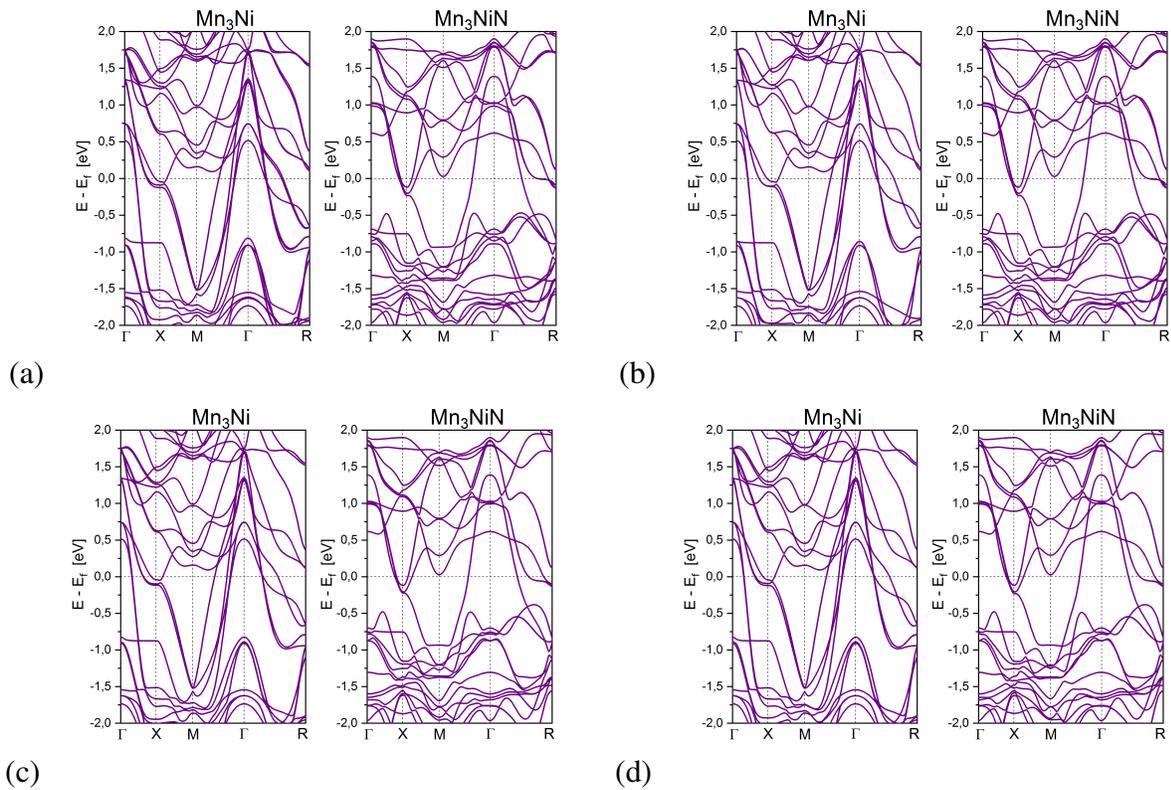


en todos los casos, los materiales presentan un comportamiento metálico (Fruchart and F. Bertaut, 1978). Esto es debido a que se encuentran electrones cruzando el nivel de Fermi. Adicionalmente, se encontró un cambio significativo en el carácter metálico de la antiperovskita; en específico, se obtuvo una disminución en la cantidad de bandas cruzando Fermi debido a la presencia del nitrógeno. Es decir, dado al enlace que se forma entre los electrones  $Mn:3d - N:2p$ , los electrones se localizan y por esto disminuye la cantidad de bandas en el nivel de Fermi.

Para poder respaldar aún mejor la conclusión enunciada anteriormente, fue necesario analizar las proyecciones atómicas en cada banda. De esta forma, se logró detallar mejor en cuáles electrones se tienen cambios significativos por la interacción electrónica con el nitrógeno. Es por esto que en la Figura 18 se encuentran nuevamente los cuatro ordenamientos antiferromagnéticos para el caso de la presencia y/o ausencia del nitrógeno, donde las bandas moradas, azules y verdes

Figura 17

Estructura de bandas del intermetálico y antiperovskita en el espacio recíproco en los puntos de alta simetría  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R para los ordenamientos magnético AFM (a) ordenamiento  $\Gamma_{4g}$  (b) Ordenamiento  $\Gamma_{5g}$  (c) Ordenamiento  $\Gamma_{6g1}$  (d) Ordenamiento  $\Gamma_{6g2}$ .



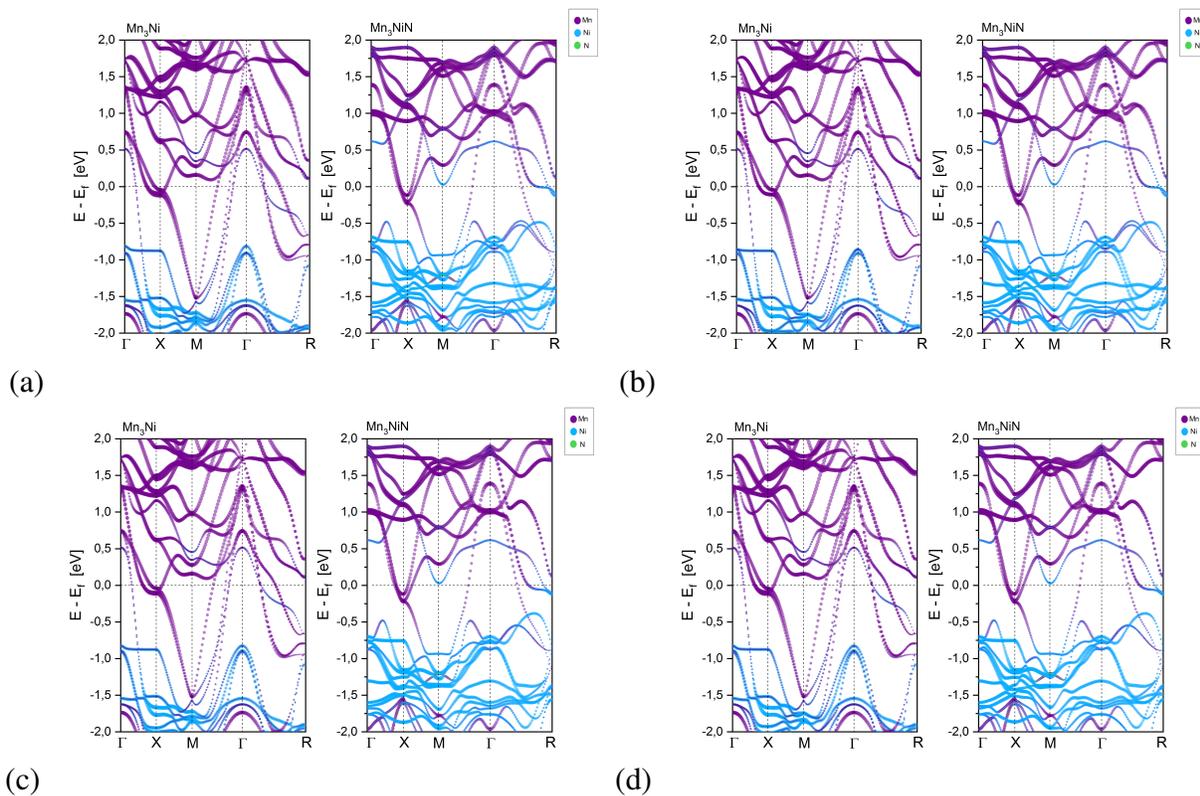
corresponden a los electrones de manganeso, níquel y nitrógeno respectivamente. Adicionalmente, es importante resaltar que las bandas se encuentran degeneradas, es decir que se evidenció aportes de los electrones de níquel, manganeso y nitrógeno sobre la misma banda. Por otra parte, analizando las proyecciones por átomos cerca al nivel de Fermi se encontró que mayoritariamente los estados que mas aportan a la conducción del material son los electrones  $3d$  del manganeso, mientras que los electrones  $3d$  del níquel se encuentran primordialmente debajo y por encima de Fermi.

Aunque, se debe destacar que para el intermetálico se encuentra una banda entre los puntos de alta simetría  $\Gamma$ -R que cruza el nivel de Fermi entre el nivel energético de -0.75 eV a 0.5 eV aproximadamente, pero al incluir el nitrógeno el rango energético de ésta banda disminuye al rango de -0.2 a 0.5 eV. Es decir, la contribución del níquel de la conductividad disminuye debido al nitrógeno ya que la cantidad de electrones del níquel aumenta por debajo del nivel de Fermi para la antiperovskita  $Mn_3NiN$ . A su vez, se encontró que la cantidad de bandas del manganeso disminuyen notoriamente al incluir el átomo de nitrógeno en el sitio central del octaedro. En particular, se encontró predominantemente está disminución en el punto de alta simetría  $\Gamma$  y en el rango de energía de -1.0 a 1.0 eV, debido a la presencia del nitrógeno en este sitio dentro de la antiperovskita. Es decir, se encontró que efectivamente se forma un enlace entre Mn-N el cual altera el carácter metálico de la antiperovskita. Entrando más en detalle, de acuerdo a lo visto con las bandas electrónicas, se evidencia que el níquel y el nitrógeno atrapan carga del catión del manganeso. Este comportamiento es esperado debido a que el rol de los iones que forman la estructura cúbica y el sitio central es ser aniones por la estructura tipo antiperovskita en la que se encuentran. En otras palabras, estos resultados dan pie a posiblemente concluir que el níquel y el nitrógeno tienen oxidación negativa. Esta conclusión sería sorprendente ya que, como se ha discutido, la antiperovskita  $Mn_3NiN$  es un metal tridimensional, así que la discusión de oxidación en sus átomos no es congruente. Pero, como se demostró por medio de las estructuras electrónicas el material aumenta su carácter iónico debido al nitrógeno.

Por otro lado, debido a que el manganeso es el único átomo magnéticamente activo, se deci-

Figura 18

Estructura de bandas del intermetálico y antiperovskita en el espacio recíproco en los puntos de alta simetría  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R para los ordenamientos AFM. Las bandas moradas, azules y verdes representan la contribución del átomo manganeso, níquel y nitrógeno respectivamente para el (a) ordenamiento  $\Gamma_{4g}$  (b) Ordenamiento  $\Gamma_{5g}$  (c) Ordenamiento  $\Gamma_{6g1}$  (d) Ordenamiento  $\Gamma_{6g2}$ .



dió analizar los orbitales  $d$  pertenecientes a este. Es de interés encontrar las variaciones energéticas en los electrones del manganeso debido al enlace formado con nitrógeno. Además, verificar si se obtienen diferencias en las bandas electrónicas del manganeso debido a los ordenamientos AFM no-colineales. Por esto, en la figura 19 se encuentra la gráfica de la dispersión de electrones para los orbitales  $Mn-3d$ , donde el nivel de Fermi se encuentra ubicado en 0 eV y cada orbital está

representado por un color diferente como se puede observar en la figura 19. En ambos casos se evidencia que los orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{xy}$  son los responsables de la conductividad de los materiales, es decir que se encuentran parcialmente llenos, por ende cruzan el nivel de Fermi. Una de las diferencias producto del nitrógeno se encuentra nuevamente en el punto  $\Gamma$  en el espacio recíproco de la antiperovskita. En el sitio central se encuentra que el orbital  $d_{z^2}$  cruza el nivel de Fermi en ausencia del nitrógeno, pero al estar presente el nitrógeno, el electrón de este orbital se localiza debido al enlace que se forma entre Mn-N. Por ende, se puede concluir que uno de los enlaces formados entre estos dos átomos es entre los orbitales  $Ni:p-Mn:d_{z^2}$ .

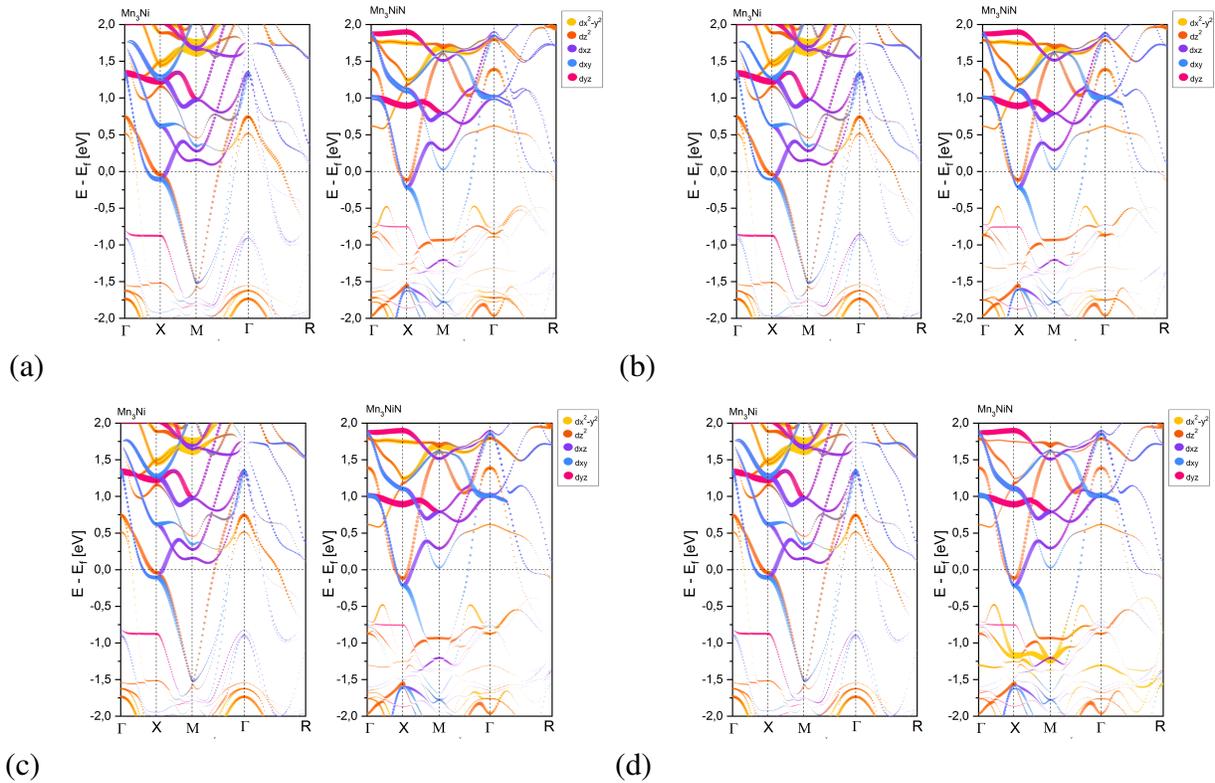
Adicionalmente, los ordenamientos magnéticos tienen una influencia muy pequeña sobre los orbitales Mn- $d$  de ambos materiales. Se encontró que al pasar del ordenamiento magnético  $\Gamma_{5g}$  al  $\Gamma_{4g}$ , la degeneración de las bandas se rompe en ambas antiperovskitas por un valor de aproximadamente 0.1 eV. Este mismo comportamiento se obtuvo entre los dos ordenamientos restantes ( $\Gamma_{6g1}$  y  $\Gamma_{6g2}$ ).

#### ***4.2.2. Comparación de la cantidad de estados en el nivel de Fermi***

Como se mencionó anteriormente, se encontró un cambio significativo en el carácter metálico de la antiperovskita debido al nitrógeno. Para lograr analizar este cambio en la estructura electrónica del material, visto en la sección anterior, es importante calcular la densidad de estados de los cristales  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$  con los cuatro ordenamientos antiferromagnéticos estudiados en la relajación estructural. Esto se realizó con el fin de estudiar el cambio en el número de estados de la antiperovskita dado a la variación que sufre la ocupación electrónica de cada ion por la presen-

Figura 19

Estructura de bandas del orbital  $Mn:3d$  para  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$  en el espacio recíproco en los puntos de alta simetría  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R con los ordenamientos AFM no-colineales (a) ordenamiento  $\Gamma_{4g}$  (b) Ordenamiento  $\Gamma_{5g}$  (c) Ordenamiento  $\Gamma_{6g1}$  (d) Ordenamiento  $\Gamma_{6g2}$ .



cia del nitrógeno. Por lo tanto, en la Figura 20 se encuentra la comparación entre la densidades de estados con y sin nitrógeno para los cuatro ordenamientos antiferromagnéticos, donde la energía de Fermi se encuentra ubicado en 0 eV para la antiperovskita e intermetálico. Adicionalmente, la densidad de estados total está representada por la curva gris, mientras que la densidad local de estados (LDOS) son morado, azul y verde que representan los electrones de manganeso, níquel y nitrógeno respectivamente. Al comparar el material intermetálico y la antiperovskita se ve un

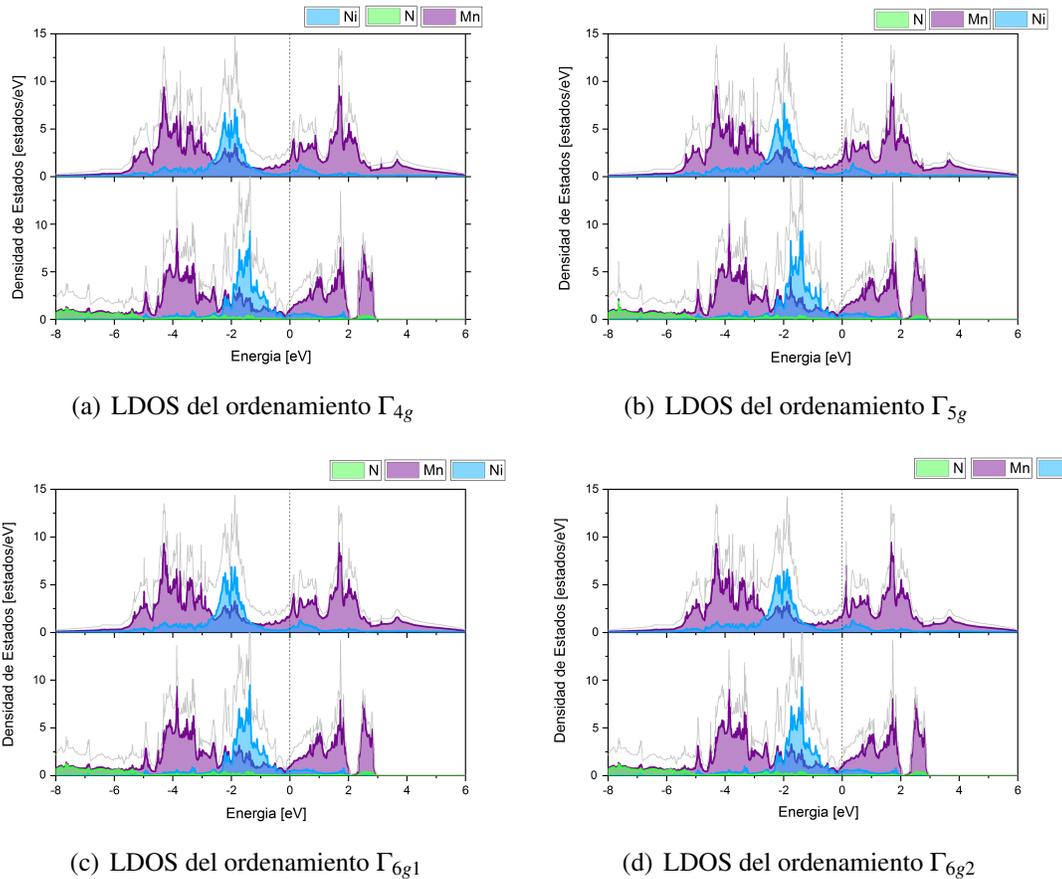
notorio cambio para la banda de manganeso y níquel. Los estados disponibles para el manganeso se encuentra en el rango de - 7 eV a 6 eV para el intermetálico, pero luego al incluir nitrógeno se encuentra que estos estados bajan en energía en un rango de -8 eV a 3 eV. Además, al incluir el nitrógeno, los estados del níquel aumentaron debajo del nivel de Fermi y disminuyen en la banda de conducción. Del mismo modo, se observa que el rango energético para la banda de conducción se acerca más al nivel de Fermi debido a la presencia del nitrógeno. Por último, se puede notar que nitrógeno tiene pocos estados disponibles y se encuentra predominantemente en el rango de -8 eV a -5 eV, lo cual confirma que su orbital se llena debido al enlace con el manganeso.

En la gráfica anterior, se logró analizar el comportamiento de la densidad de estados debido a la presencia y/o ausencia del nitrógeno en un espectro energético más amplio que el analizado en la estructura de bandas. Con esto, se pudo tener un panorama más claro en donde se encuentran los estados disponibles del nitrógeno y el comportamiento de los electrones que se encuentran más alejados del nivel de Fermi. Sin embargo, en el nivel de Fermi se encuentra un comportamiento muy particular entre la banda de manganeso y níquel, por lo tanto se graficó la DOS en un rango de energía de -2.0 eV a 2.0 eV, como se aprecia en la Figura 21, se encuentra la gráfica de la densidad de estados. De acuerdo a la Figura 21, nuevamente se confirma la naturaleza metálica de la antiperovskita (Fruchart and F. Bertaut, 1978), lo cual es de esperarse debido a los resultados obtenidos en las bandas electrónicas.

En particular, en la figura 21, se observó un cambio significativo en los estados del níquel y manganeso producido por la presencia del nitrógeno. Se puede concluir que los cambios visualizados en la antiperovskita es únicamente causado por el nitrógeno debido a que la antiperovskita

Figura 20

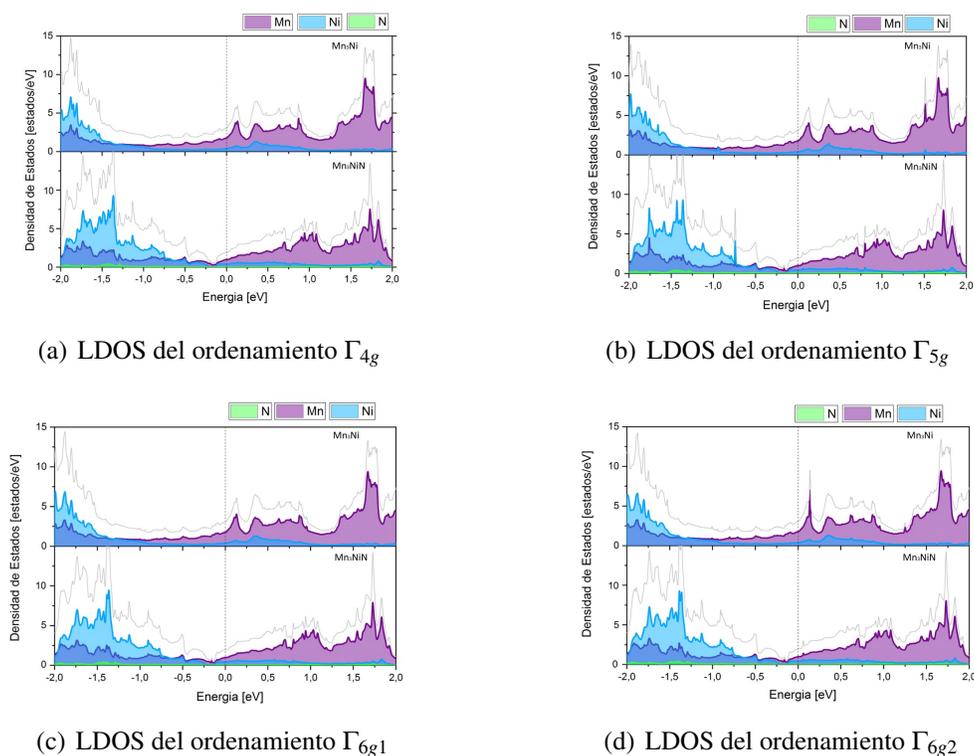
Comparación de la densidad de estados entre las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$ , se presentan las contribuciones de los átomos del Mn, Ni y N como morado, azul y verde respectivamente en un rango de energía de  $-8$  eV a  $6$  eV. Adicionalmente, la energía de Fermi se encuentra ubicado en  $0$  eV.



$Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  se encuentran en el mismo grupo de simetría cristalina y magnético, por ende la única variación que se tiene en el material es la presencia de los electrones del nitrógeno. Uno de los cambios más significativos es en los estados del níquel, ya que estos bajaron en energía como

Figura 21

Ampliación de la comparación de la densidad de estados entre las antiperovskitas  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$ , donde se redujo el rango de energía entre  $-2$  eV a  $2$  eV con la energía de Fermi se encuentra ubicado en  $0$  eV. Además, nuevamente, se presentan las contribuciones de los átomos del  $Mn$ ,  $Ni$  y  $N$  como morado, azul y verde respectivamente.



se comentó anteriormente. Es decir, en la DOS, se encuentran predominantemente debajo del nivel de Fermi. Esto conllevó a la disminución de los estados en la banda en la antiperovskita  $Mn_3NiN$  por causa del nitrógeno. En particular para el níquel, en el intermetálico, se obtuvo que en el nivel de Fermi hay aproximadamente 1 estado/eV, es decir un electrón. Luego, al incluir el nitrógeno, la cantidad de estados disminuyó a menos de un electrón. En adición, se encuentra que la banda del

estado de manganeso también disminuye alrededor del nivel de Fermi por la presencia del nitrógeno. En específico, se encuentra que para la antiperovskita  $Mn_3NiN$  estas dos bandas convergen cerca de Fermi y luego vuelven a aumentar su número de estados pasando a la banda de conducción. Por lo tanto, ambos mantienen su naturaleza metálica pero el manganeso es el que aporta en mayor proporción a esta conductividad. Debido a esta observación, se puede concluir que el nitrógeno disminuye primordialmente la densidad electrónica que rodea al manganeso dentro de la red metálica, haciendo que haya un cambio significativo en las bandas y, por ende, en la densidad de estados. Es decir, debido a que el centro del octaedro de la antiperovskita es un sitio aniónico, se tendrá que este ión atrapa carga, o electrones, de los sitios del manganeso; por esto, a causa de la interacción  $Mn:3d-N:2p$ , se encuentra una disminución en el carácter metálico de los electrones del manganeso dado a la interacción iónica presente entre manganeso y nitrógeno, comprobando lo hallado en la estructura de bandas. Además, el átomo de níquel llena parcialmente sus dos estados libres por medio de los electrones de manganeso, por esto su aporte a la red metálica es muy bajo. Posteriormente, al incluir nitrógeno, se refuerza la interacción entre Mn-Ni, haciendo que el níquel atrape más carga pero sin llenar su capa de valencia y como resultado la carga en el nivel de Fermi disminuye. Por último, también se encuentra que los estados del nitrógeno no contribuyen a la conducción del material ya que se encuentran únicamente debajo del nivel de Fermi.

#### ***4.2.3. Influencia del nitrógeno en el efecto anómalo de Hall***

En otro orden de ideas, se ha comentado anteriormente en este documento que la familia de antiperovskitas  $Mn_3AN$  han sido reportadas experimentalmente por presentar el efecto anómalo de Hall debido a que algunos ordenamientos AFM no-colineales rompen la simetría de inversión

temporal. Tales como el ordenamiento  $\Gamma_{4g}$ , el cual ha sido reportado en la literatura por presentar AHC en la antiperovskita Mn<sub>3</sub>NiN (Huyen et al., 2019). Teniendo en cuenta que el efecto anómalo de Hall se expresa como,

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_n f[\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu] \Omega_{n,xy}(\mathbf{k}), \quad (41)$$

donde se tiene que  $\mu$  es el potencial químico,  $\Omega_{xy}(\mathbf{k})$  es la curvatura de Berry y  $f[\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu]$  es la distribución de Fermi-Dirac. De la ecuación anterior se puede denotar que el efecto AHC depende proporcionalmente del numero de estados en el nivel de Fermi. Como se demostró anteriormente, hay una disminución de estados disponibles en el nivel de Fermi debido al nitrógeno. Por lo tanto, es posible que la magnitud de  $\Omega_{xy}(\mathbf{k})$  disminuya al incluir el nitrógeno en el intermetálico Mn<sub>3</sub>Ni. Este comportamiento fue reportado por Opahale *et al* en la antiperovskita Mn<sub>3</sub>Ir y Mn<sub>3</sub>IrN, se encontró que el AHC en el plano (111) de los materiales tienen un valor de 315 [S/cm] para Mn<sub>3</sub>Ir y 157 [S/cm] para Mn<sub>3</sub>IrN (Opahle et al., 2020). Adicionalmente, la componente  $\sigma_{xy}$  fue calculada a través de las funciones de Wannier, implementadas en el código WANNIER90 (Mostofi et al., 2008) y post-procesadas en el código WANNIERBERRI (Tsirkin, 2021), donde para el intermetálico Mn<sub>3</sub>Ni se obtuvo que  $\sigma_{xy} = 139$  S/cm ( $\sigma_{[111]} = 241$  S/cm) y para la antiperovskita Mn<sub>3</sub>NiN se encontró que  $\sigma_{xy} = 62$  S/cm ( $\sigma_{[111]} = 107$  S/cm). Entonces, se puede concluir que posiblemente por medio del nitrógeno se puede controlar dicho efecto dentro de la antiperovskita. Aunque, quedaría como un trabajo futuro estudiar este fenómeno en mayor detalle.

### 4.3. Estados de oxidación de la antiperovskita $Mn_3NiN$ y $Mn_3Ni$

Como se ha comentado en la estructura de bandas y en la densidad de estados, en la antiperovskita  $Mn_3NiN$  se observa un comportamiento aniónico en los sitios del nitrógeno y níquel. Así que, para complementar el estudio de la antiperovskita, fue importante calcular los estados de oxidación de cada sitio atómico. Por este motivo, se recurrió a la teoría de los volúmenes o cargas de Bader. Donde se debe denotar que el algoritmo de las cargas de Bader en algunas ocasiones sobreestima la ionicidad de los estados de oxidación (Fonseca Guerra et al., 2004), sin embargo, nuestro interés estaba centrado, primordialmente, en estudiar el cambio en la oxidación de los sitios del manganeso y níquel debido al nitrógeno. Además, encontrar una relación entre la oxidación y la estructura tipo antiperovskita, ya que en su contraparte perovskita (Wang et al., 2007) se ha reportado que los comportamientos aniónicos y cationicos está ligado con la estructura cristalina. Para corroborar lo mencionado anteriormente, se procedió a calcular la carga al rededor del nivel de Fermi en la densidad de estados que se mostró en secciones anteriores.

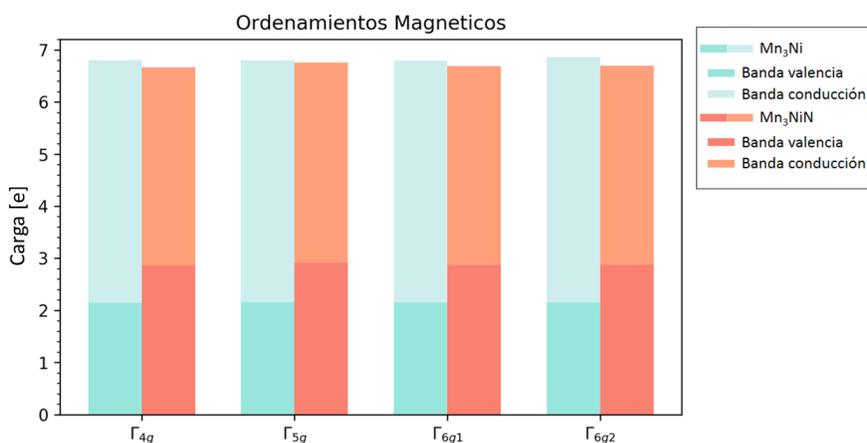
#### 4.3.1. *Análisis de la carga en el nivel de Fermi*

Hasta el momento se ha encontrado en la estructura de bandas y en la densidad de estados una disminución notable en el nivel de Fermi de los estados accesibles de los electrones, debido a esto se decidió realizar la integración de la densidad de estados total en la banda de valencia y en la banda de conducción, es decir en el rango energético de -1 eV a 0 eV y de 0 eV a 1 eV respectivamente. Esto se realizó con el fin de poder obtener el valor exacto del cambio de la carga en el nivel de Fermi dado a los enlaces que se forman entre los átomos de Mn-Ni y Mn-N. Al realizar está

integración se obtuvo la carga electrónica en ambas regiones, estos resultados se encuentran representados en la Figura 22. En esta gráfica se encuentran representadas dos barras, donde la barra de colores azules representan la carga encontrada para el intermetálico  $Mn_3Ni$ , mientras que la barra de colores naranjas representa la carga de la antiperovskita  $Mn_3NiN$ . Adicionalmente, los colores oscuros de estas barras son la carga situada en la banda de valencia (-1 a 0 eV) y los colores claros son la carga encontrada en la banda de conducción (0 a 1 eV).

Figura 22

*Representación gráfica de la integración de las densidades de estados en la banda de valencia y conducción para las antiperovskitas  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$ .*



De acuerdo a lo encontrado en la Figura 22, en la banda de valencia se observó un aumento en la cantidad de carga electrónica debido a la presencia del nitrógeno. Lo cual significa que se tiene mayor cantidad de estados en la banda de valencia con nitrógeno que sin nitrógeno. Entonces, se evidencia este comportamiento debido a que el nitrógeno atrapa carga de la red metálica formada en su gran mayoría por los manganesos. Por otro lado, se encuentra un comportamiento opuesto en la

banda de conducción, al tener nitrógeno en el centro del octaedro, se halló que la carga electrónica disminuye. Este comportamiento se debe a que el nitrógeno es un no-metal el cual se enlaza con sus vecinos más próximos, el cual es el manganeso conocido por ser un metal de transición. Este enlace Mn-N es iónico ya que es la unión entre un no-metal y un metal de transición (Martin, 2020) soportado además por los resultados presentados de DOS en la Figura 21. Por ende, se observa que el carácter metálico que se encontraba anteriormente en  $Mn_3Ni$  disminuye al introducir el nitrógeno en la antiperovskita. A continuación, por medio de las cargas de Bader, se valida aún más este fenómeno que se obtiene con la carga electrónica para el manganeso y níquel debido al nitrógeno dentro de la antiperovskita.

#### ***4.3.2. Evidencias de un metal con oxidación negativa***

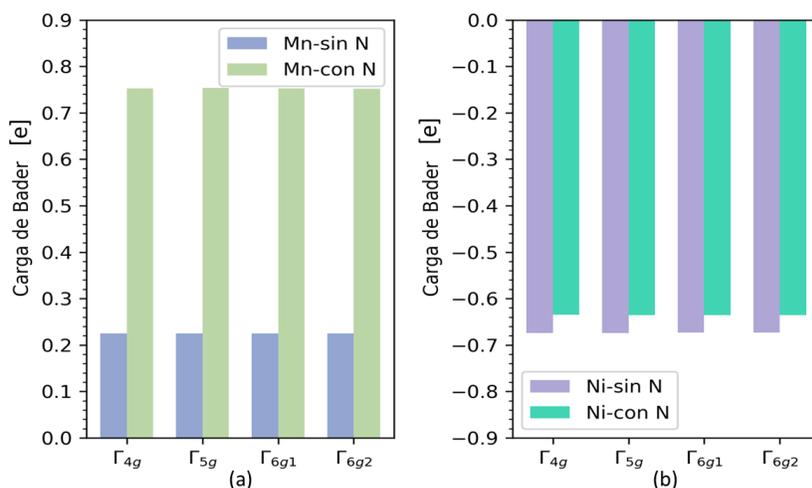
Para lograr entender los cambios que sufre la densidad de carga en cada sitio atómico en presencia y ausencia del nitrógeno, se recurrió a emplear el método de Bader (Henkelman et al., 2006). A partir de la implementación del código descrito en las secciones anteriores, se logró calcular la transferencia de carga en cada sitio atómico para los cristales  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$ . En la Figura 23a se tiene los resultados del estado de oxidación para los tres átomos de manganeso en ausencia y presencia del nitrógeno, los cuales están representados por los colores azul y verde respectivamente. Enfocándonos primero en la oxidación obtenida en el manganeso, descrito en la figura 23, encontramos un cambio significativo en su oxidación por la presencia del nitrógeno. Como se puede observar, para la antiperovskita  $Mn_3Ni$  se tiene que la oxidación, o transferencia de carga, del manganeso era de  $0.22+ e^-$ . Es decir que no tiene el comportamiento de un metal puro, ya que para que sea así su oxidación debe ser  $0 e^-$ . Como se ha demostrado en la integración de la

carga, densidades de estados y estructuras de bandas, los electrones de los tres átomos de manganeso entregan electrones al átomo de níquel para que llene parcialmente su capa de valencia. Esta afirmación es congruente con la oxidación obtenida para el níquel dado que, para el intermetálico, su estado de oxidación fue de  $0.67-e^-$ . Con esto se confirma que el níquel, a pesar de su naturaleza metálica, atrapa carga de la nube electrónica formada por el manganeso, por lo tanto los manganesos y níquel son un catión y anión respectivamente. Luego, al incluir el nitrógeno se encuentra que el manganeso aumenta su oxidación a un valor muy cercano a 1.0; esto quiere decir que aumenta su carácter iónico, ya que para los enlaces iónicos perfectos la transferencia de carga es 1.0 o -1.0 fonseca2004voronoi. Esto confirma nuevamente lo descrito en las densidades de estados, donde se observó que debido al enlace iónico que se presenta entre los átomos de manganeso y nitrógeno, el carácter metálico del átomo de manganeso disminuye.

Por otro lado, en la Figura 23b se encuentran los estados de oxidación para el níquel en ausencia y presencia del nitrógeno, los cuales son denotados por los colores morados y verdes respectivamente. Se encontró que el níquel tiene una oxidación negativa, es decir es un anión, lo cual puede ser consecuencia directa de la estructura cristalina de la antiperovskita. Este resultado no se encuentra fuera de lo común debido a que se ha reportado experimentalmente a otra antiperovskita con este mismo comportamiento para un átomo metálico, el cual se encuentra en el mismo sitio atómico que el níquel. Además, para constatar este hecho, se realizó el cálculo de las cargas efectivas de Born y cargas de Bader sobre la antiperovskita  $Ca_3BiN$ , la cual es aislante. Se encontró que, el átomo de bismuto presentaba el mismo comportamiento en su signo que el átomo de níquel

Figura 23

*Carga electronica encontrada para los sitios de manganeso y niquel en presencia y ausencia del nitrógeno por medio de las cargas de Bader (a) Estado de oxidación para los tres átomos de manganeso (b) Estado de oxidación para el átomo de níquel.*



en la antiperovskita  $Mn_3NiN$ . Por lo tanto, se puede atribuir este fenómeno exclusivamente a la estructura cristalina cúbica en la que se encuentran sujetos los átomos tal cual como se obtenía con perovskitas (Dalpian et al., 2017). Por otro lado, en la Figura 23 hay una disminución en el estado de oxidación del níquel al incluir nitrógeno por un valor de  $0.04 e^-$ , pero este cambio se encuentra dentro del rango de error de las cargas de Bader. Consecuentemente, se puede concluir que el cambio en su oxidación, que se discutió en la estructura de bandas y densidades de estados, no son considerables para ser detectados por las cargas de Bader.

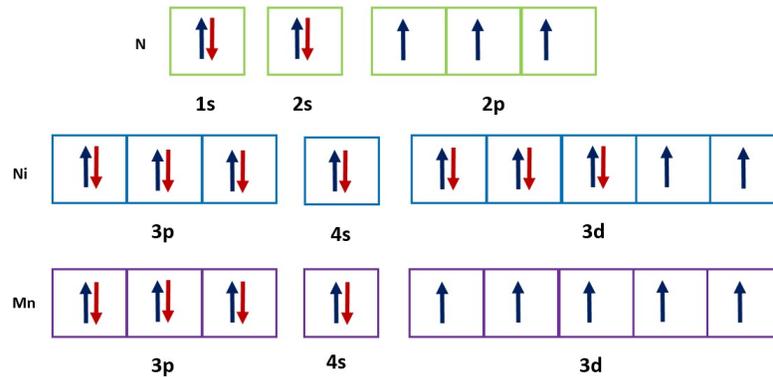
#### 4.4. Variación en la ocupación electrónica debido al nitrógeno y la estructura antiperovskita

Posterior a obtener los cálculos de densidades de estados, estructura de bandas y cargas de Bader, se logró consolidar los resultados y explicar la ocupación de los electrones teniendo en cuenta los enlaces que se forman entre los átomos. Para esto, se debe comenzar a identificar los tipos de átomos que conforman la antiperovskita y la configuración electrónica de cada uno de estos aislados en la naturaleza. En la Figura 24 se encuentran los electrones de la capa más externa de los átomos de manganeso, níquel y nitrógeno donde las flechas azul y rojo representan los electrones con espín arriba y abajo respectivamente. En específico, el átomo de nitrógeno tiene la siguiente configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^3$ ; es decir, se encuentra con tres electrones desapareados en su capa externa. Adicionalmente, el níquel se caracteriza por tener dos electrones desapareados en su orbital más externo, como se puede observar en su configuración electrónica  $[Ar]4s^2 3d^8$ . Por último, se tiene que el manganeso tiene como configuración electrónica  $[Ar]4s^2 3d^5$ , es decir se encuentra con cinco electrones desapareados en su último orbital. Estos electrones son los que definen la interacción electrónica en la antiperovskita e intermetálico.

Ahora, para el caso del intermetálico con estructura tipo antiperovskita  $Mn_3Ni$  en su estado antiferromagnético no-colineal, se tiene que la ocupación electrónica mencionada anteriormente, de los átomos aislados, deben cambiar. Esto es debido a la interacción que se obtiene entre el átomo de níquel con los tres átomos de manganeso que forman el octaedro dentro de la estructura cristalina, allí se obtiene el comportamiento descrito en la Figura 25a. En esta figura se observa como

Figura 24

Configuración electrónica de los átomos individuales del nitrógeno ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ), níquel ( $[Ar]4s^2 3d^8$ ) y manganeso ( $[Ar]4s^2 3d^5$ ) que conforman a la antiperovskita  $Mn_3NiN$ .



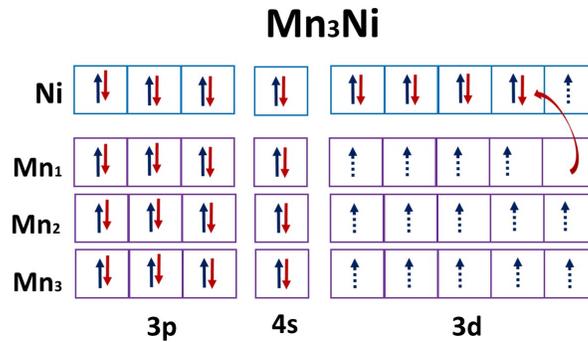
algunos de los tres sitios de manganeso le entrega un electrón al níquel para llenar parcialmente su orbital más externo. Este análisis es concordante con los resultados presentados en la discusión de la estructura magnética, DOS y estados de oxidación. Adicionalmente, el níquel al recibir un electrón hace que se oxide y adquiera un estado de oxidación negativo. Por otro lado, en la Figura 25a se encuentra que todos los electrones del manganeso están representados diferentes porque los electrones del manganeso se encuentran deslocalizados energéticamente en la estructura cristalina. Con esto se tiene que dentro de la red metálica que forman los electrones de Mn-Mn se encuentran aproximadamente catorce electrones. Por otra parte, al agregar el nitrógeno en el punto central del octaedro se obtiene un cambio grande en la ocupación de los electrones en el manganeso, como se puede observar en la Figura 25b. En adición, el comportamiento en el níquel sufre una leve variación debido a que la distancia entre Ni-N es relativamente grande, por ende la interacción

entre estos es muy pequeña. Aunque, la carga del enlace formado entre Mn-Ni aumenta, es decir el níquel atrapa más carga del manganeso y por esto se encuentran más estados disponibles debajo del nivel de Fermi como se observó en la estructura de bandas, densidades de estados y en la integración de la carga. Pero, teniendo en cuenta, que aún no se encuentra totalmente lleno su capa de valencia por lo que aporta muy pocos estados en la banda de conducción y pasa el nivel de Fermi. Por otra parte, se espera obtener un enlace formado entre Mn-N ó entre sus orbitales  $d-p$ . Por ende, en la Figura 26 se tiene una representación gráfica de como los electrones de manganeso llenan los orbitales  $p$  del nitrógeno. En este caso, se tiene que el nitrógeno se oxida al recibir tres electrones de algunos de los tres iones de manganeso. Esto significa que el nitrógeno tendría su último orbital lleno, haciendo nuevamente que estos electrones se encuentren localizados energeticamente en la estructura de bandas. Además, en este caso se obtiene que la cantidad de electrones de la red metálica formada por el manganeso se reduce a aproximadamente 10 electrones. Nuevamente, estos 10 electrones se deslocalizan por el cristal haciendo que el material adopte las propiedades de un metal.

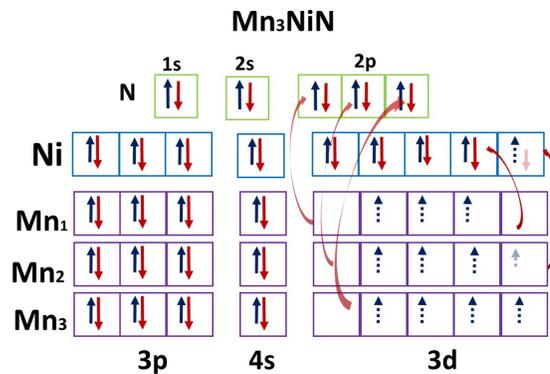
Al contrarestar el análisis realizado en la ocupación electrónica y los resultados obtenidos en la optimización estructural, se encuentra que el momento magnético coincide con los argumentos propuestos previamente. En particular, como se mencionó anteriormente, se tendrán aproximadamente diez electrones del orbital  $d$  de manganeso deslocalizados y se tienen tres átomos de manganeso en la celda unitario; por ende, el momento magnético de cada manganeso debe ser aproximadamente  $3.5 [\mu_B]$ . Este resultado está muy cercano al reportado en la sección anterior. En general, a partir del análisis descrito anteriormente, los resultados encontrados fueron los siguien-

Figura 25

Ocupación electrónica que se encuentra en los átomos de manganeso, níquel, nitrógeno en los cristales de  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$ . Se debe tener en cuenta que los electrones punteados se encuentran deslocalizados energéticamente dentro del material, es decir forman una red metálica.



(a) Descripción gráfica del tipo de ocupación electrónica que se tiene en el material  $Mn_3Ni$ , donde las flechas punteadas representan la deslocalización energética de los electrones.

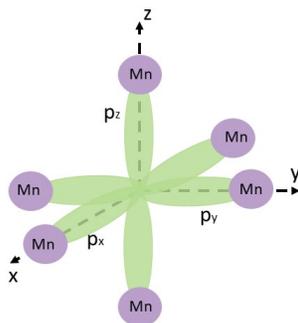


(b) Ocupación electrónica que se observa en la antiperovskita  $Mn_3NiN$  de acuerdo a las bandas electrónicas y densidades de estados hallados.

tes:

Figura 26

Representación gráfica de los enlaces formados en el octaedro de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  entre nitrógeno (orbitales  $p$  verde) y manganeso.



- Los materiales  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$  presentan un carácter metálico fruchart1971structure debido a que los electrones del manganeso se deslocalizan en la estructura cristalina. Adicionalmente, estos electrones son los que aportan primordialmente a la conductividad de ambos materiales.
- Asimismo, se encontró un cambio significativo en las bandas de los electrones del manganeso por el enlace iónico que se forma entre los orbitales  $d-p$  del manganeso y nitrógeno respectivamente.
- De igual forma, los estados de oxidación de la antiperovskita deben ser  $Mn_3^{?+}Ni^{1.2-}N^{3-}$ . Donde el metal de manganeso no tiene estado de oxidación definido debido a que es el que aporta el carácter metálico a la antiperovskita, pero cumple con su labor de catión en la

estructura cristalina. Por otro lado, el metal de transición níquel tiene un estado de oxidación que oscila entre 1- y 2- debido a que no se llena completamente pero sí sufre cambios en su ocupación electrónica debido al nitrógeno.

## 5. CONCLUSIONES

A partir de los desarrollos presentados y los resultados obtenidos por medio de cálculos de primeros principios en la presente investigación, es posible enunciar las siguientes conclusiones:

1. Primero, se verificó teóricamente que el estado base de la antiperovskita  $Mn_3NiN$  está definido a partir de la estructura cristalina cúbica  $Pm\bar{3}m$  en los cuatro ordenamientos antiferromagnéticos permitidos por simetría. Adicionalmente, se encontró que su contraparte intermetálica  $Mn_3Ni$ , cumple las mismas propiedades de simetría que la antiperovskita  $Mn_3NiN$ . Por ende, se pudo deducir que el nitrógeno no altera la simetría cristalina y magnética del material debido a que se encuentra en el punto de alta simetría del cristal.
2. Por otro lado, se confirmó que el estado base de ambas antiperovskitas está descrita por una combinación lineal de los cuatro ordenamientos magnéticos  $\Gamma_{4g}$ ,  $\Gamma_{5g}$ ,  $\Gamma_{6g1}$  y  $\Gamma_{6g2}$ . Este resultado es posible debido a que es común obtener varias soluciones para resolver la frustración geométrica de los momentos magnéticos de un material. Aunque, se debe hacer la salvedad que los ordenamientos  $\Gamma_{6g1}$  y  $\Gamma_{6g2}$  aún no han sido reportados experimentalmente en la antiperovskita  $Mn_3NiN$ . Sin embargo, el intermetálico  $Mn_3Sn$  presenta la misma simetría estructural y magnética que  $Mn_3NiN$ , por consiguiente estos ordenamientos magnéticos son posibles para los materiales  $Mn_3Ni$  y  $Mn_3NiN$ .

3. Consecuentemente, por medio de las estructuras de bandas y densidades de estados se evidenció un cambio significativo en los estados disponibles en el nivel de Fermi a causa del nitrógeno. En particular, se demostró que se forma un enlace iónico entre  $Mn:d$  y  $N:p$ . Por lo tanto, este enlace disminuye la cantidad de estados en el nivel de Fermi y, por ende, los enlaces que conforman el material no pueden ser clasificados únicamente por una red metálica, sino como un carácter híbrido entre iónico y red metálica. El cambio en los estados alrededor de Fermi afecta directamente otro tipo de fenómenos tales como el efecto anómalo de Hall.
4. Adicionalmente, los materiales  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  fueron clasificados como metales tridimensionales con oxidación negativa. Es decir, que el níquel y nitrógeno presentan oxidación negativa. Asimismo, este comportamiento se han presenciado en otros materiales, como lo son  $Ca_3BiN$  y  $Sr_3SnO$ . Por ende, se demuestra como resultado que la estructura cristalina tipo antiperovskita con simetría  $Pm\bar{3}m$  es la responsable de la oxidación negativa. Dado a que, todos los materiales que se encuentran sujetos a la anterior simetría cristalina siguen el siguiente comportamiento  $A_3^+B^-X^-$ .
5. Es importante resaltar que los resultados logrados en este proyecto fueron presentados en el congreso *2021 MRS Virtual Spring Meeting* con la ponencia *Investigation of the Octahedral Center site Effect in the Antiperovskite  $Mn_3NiN$* .
6. Finalmente, se encuentra bajo preparación el manuscrito, con los resultados de este trabajo, con título: *Investigation of the octahedral center site in the Antiperovskite  $Mn_3NiN$*  y que

será sometido a la revista Journal of Applied Physics de la casa editorial American Institute of Physics.

### Referencias Bibliográficas

- Aryasetiawan, F., Karlsson, K., Jepsen, O., and Schönberger, U. (2006). Calculations of hubbard  $u$  from first-principles. *Physical Review B*, 74(12):125106.
- Berry, F. J., Ren, X., Heap, R., Slater, P., and Thomas, M. F. (2005). Fluorination of perovskite-related  $srfeo_3-\delta$ . *Solid state communications*, 134(9):621–624.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24):17953.
- Blundell, S. (2003). Magnetism in condensed matter.
- Boldrin, D., Samathrakris, I., Zemen, J., Mihai, A., Zou, B., Johnson, F., Esser, B. D., McComb, D. W., Petrov, P. K., Zhang, H., et al. (2019). Anomalous hall effect in noncollinear antiferromagnetic  $mn_3nin$  thin films. *Physical Review Materials*, 3(9):094409.
- Burke, K. et al. (2007). The abc of dft. *Department of Chemistry, University of California*, 40.
- Chadi, D. J. and Cohen, M. L. (1973). Special points in the brillouin zone. *Physical Review B*, 8(12):5747.
- Chang, R. and Overby, J. (1986). *General chemistry*. Random House New York.
- Chen, S., Tong, P., Wu, J., Wang, W.-H., and Wang, W. (2017). Electronic structures and crystal field splitting of antiperovskite  $xnmn_3$  ( $x= 3d$  and  $4d$  elements). *Computational Materials Science*, 132:132–136.

- Chern, M. Y., Vennos, D., and DiSalvo, F. (1992). Synthesis, structure, and properties of anti-perovskite nitrides  $Ca_3Mn$ ,  $m = p, as, sb, bi, ge, sn,$  and  $pb$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 96(2):415–425.
- Cococcioni, M. and De Gironcoli, S. (2005). Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the  $lda+u$  method. *Physical Review B*, 71(3):035105.
- Dalpian, G. M., Liu, Q., Stoumpos, C. C., Douvalis, A. P., Balasubramanian, M., Kanatzidis, M. G., and Zunger, A. (2017). Changes in charge density vs changes in formal oxidation states: The case of  $sn$  halide perovskites and their ordered vacancy analogues. *Physical Review Materials*, 1(2):025401.
- Deng, S., Sun, Y., Wu, H., Huang, Q., Yan, J., Shi, K., Malik, M. I., Lu, H., Wang, L., Huang, R., et al. (2015). Invar-like behavior of antiperovskite  $Mn_{3+x}Ni_{1-x}N$  compounds. *Chemistry of Materials*, 27(7):2495–2501.
- Diep, H. et al. (2013). *Frustrated spin systems*. World Scientific.
- Feng, W., Guo, G.-Y., Zhou, J., Yao, Y., and Niu, Q. (2015). Large magneto-optical kerr effect in noncollinear antiferromagnets  $Mn_3X$  ( $X = rh, ir, pt$ ). *Physical Review B*, 92(14):144426.
- Fonseca Guerra, C., Handgraaf, J.-W., Baerends, E. J., and Bickelhaupt, F. M. (2004). Voronoi deformation density (vdd) charges: Assessment of the mulliken, bader, hirshfeld, weinhold, and vdd methods for charge analysis. *Journal of computational chemistry*, 25(2):189–210.

- Fruchart, D., Bertaut, E., Madar, R., Lorthioir, G., and Fruchart, R. (1971). Structure magnetique et rotation de spin de  $Mn_3Ni$ . *Solid State Communications*, 9(21):1793–1797.
- Fruchart, D. and Bertaut, E. (1978). Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese. *Journal of the physical society of Japan*, 44(3):781.
- Fu, Y., Zhu, H., Chen, J., Hautzinger, M. P., Zhu, X.-Y., and Jin, S. (2019). Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties. *Nature Reviews Materials*, 4(3):169–188.
- Garcia Castro, A. C. (2016). *Study and characterization of magnetic and multiferroic materials by first-principles calculations*. PhD thesis, Université de Liège, Liège, Belgique.
- Grancini, G. and Nazeeruddin, M. K. (2019). Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics. *Nature Reviews Materials*, 4(1):4–22.
- Griffin, S. M. and Spaldin, N. A. (2017). A density functional theory study of the influence of exchange-correlation functionals on the properties of  $FeAs$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(21):215604.
- Griffiths, D. J. (1962). *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall New Jersey.
- Gurung, G., Shao, D.-F., and Tsymbal, E. Y. (2020). Spin-torque switching of noncollinear antiferromagnetic antiperovskites. *Physical Review B*, 101(14):140405.

- Hafner, J. (2007). Materials simulations using vasp—a quantum perspective to materials science. *Computer physics communications*, 177(1-2):6–13.
- Hafner, J. (2008). Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29(13):2044–2078.
- Hamann, D., Schlüter, M., and Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494.
- Hassan, M., Shahid, A., and Mahmood, Q. (2018). Structural, electronic, optical and thermoelectric investigations of antiperovskites  $A_3SnO$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) using density functional theory. *Solid State Communications*, 270:92–98.
- He, T., Huang, Q., Ramirez, A., Wang, Y., Regan, K., Rogado, N., Hayward, M., Haas, M., Slusky, J., Inumara, K., et al. (2001). Superconductivity in the non-oxide perovskite  $MgNi_3$ . *Nature*, 411(6833):54–56.
- Henkelman, G., Arnaldsson, A., and Jónsson, H. (2006). A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3):354–360.
- Herath, U., Tavadze, P., He, X., Bousquet, E., Singh, S., Muñoz, F., and Romero, A. H. (2020). Pyprocar: A python library for electronic structure pre/post-processing. *Computer Physics Communications*, 251:107080.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864.

- Hong, J., Stroppa, A., Íñiguez, J., Picozzi, S., and Vanderbilt, D. (2012). Spin-phonon coupling effects in transition-metal perovskites: A dft+ u and hybrid-functional study. *Physical Review B*, 85(5):054417.
- Huyen, V. T. N., Suzuki, M.-T., Yamauchi, K., and Oguchi, T. (2019). Topology analysis for anomalous hall effect in the noncollinear antiferromagnetic states of  $mn_3an$  (a= ni, cu, zn, ga, ge, pd, in, sn, ir, pt). *Physical Review B*, 100(9):094426.
- Ivady, V., Armiento, R., Szasz, K., Janzen, E., Gali, A., and Abrikosov, I. A. (2014). Theoretical unification of hybrid-dft and dft+ u methods for the treatment of localized orbitals. *Physical Review B*, 90(3):035146.
- Jardin, J. and Labbe, J. (1983). Phase transitions and band structure in metallic perovskites (carbides and nitrides). *Journal of solid state chemistry*, 46(3):275–293.
- Jones, R. O. (2015). Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of modern physics*, 87(3):897.
- Kamishima, K., Goto, T., Nakagawa, H., Miura, N., Ohashi, M., Mori, N., Sasaki, T., and Kanomata, T. (2000). Giant magnetoresistance in the intermetallic compound  $mn_3gac$ . *Physical Review B*, 63(2):024426.
- Kasugai, D., Ozawa, A., Inagaki, T., and Takenaka, K. (2012). Effects of nitrogen deficiency on the magnetostructural properties of antiperovskite manganese nitrides. *Journal of Applied Physics*, volume=111, (7):07E314.

- Kaxiras, E. et al. (2003). *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press.
- Kodama, K., Iikubo, S., Takenaka, K., Takigawa, M., Takagi, H., and Shamoto, S. (2010). Gradual development of antiferromagnetic moment in the giant negative thermal expansion material  $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN(x\sim 0.5)$ . *Physical Review B*, 81(22):224419.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133.
- Kresse, G. (2001). Vasp the guide. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- Kresse, G. and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758.
- Krivovichev, S. V. (2008). Minerals with antiperovskite structure: a review. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 223(1-2):109–113.
- Long, G., Sabatini, R., Saidaminov, M. I., Lakhwani, G., Rasmita, A., Liu, X., Sargent, E. H., and Gao, W. (2020). Chiral-perovskite optoelectronics. *Nature Reviews Materials*, 5(6):423–439.
- Lounis, S. (2014). Non-collinear magnetism induced by frustration in transition-metal nanostructures deposited on surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(27):273201.
- Lukashev, P., Sabirianov, R. F., and Belashchenko, K. (2008). Theory of the piezomagnetic effect in mn-based antiperovskites. *Physical Review B*, 78(18):184414.

- Martin, R. M. (2020). *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press.
- Massa, W. (2013). *Crystal structure determination*. Springer Science & Business Media.
- Matsunami, D., Fujita, A., Takenaka, K., and Kano, M. (2015). Giant barocaloric effect enhanced by the frustration of the antiferromagnetic phase in  $Mn_3Ga$ . *Nature materials*, 14(1):73–78.
- Mekata, M. (2003). Kagome: The story of the basketweave lattice. *PhT*, 56(2):12.
- Mohamed, O., Hausmann, J. N., Shinji, K., Atsutoshi, I., Shingo, Y., Makoto, S., and Yoshiteru, M. (2019). Evolution of superconductivity with Sr-deficiency in antiperovskite oxide  $Sr_{3-x}SnO$ . *Scientific Reports (Nature Publisher Group)*, 9(1).
- Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188.
- Mostofi, A. A., Yates, J. R., Lee, Y.-S., Souza, I., Vanderbilt, D., and Marzari, N. (2008). wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Computer physics communications*, 178(9):685–699.
- Navrotsky, A. (1998). Energetics and crystal chemical systematics among ilmenite, lithium niobate, and perovskite structures. *Chemistry of Materials*, 10(10):2787–2793.
- Opahle, I., Singh, H. K., Zemen, J., Gutfleisch, O., and Zhang, H. (2020). Effect of n, c, and b

- interstitials on the structural and magnetic properties of alloys with  $cu_3au$  structure. *Physical Review Research*, 2(2):023134.
- Ovsyannikov, S. V. and Shchennikov, V. V. (2010). High-pressure routes in the thermoelectricity or how one can improve a performance of thermoelectrics. *Chemistry of materials*, 22(3):635–647.
- Papaconstantopoulos, D. and Pickett, W. (1992). Ternary nitrides  $binca_3$  and  $pbnca_3$ : Unusual ionic bonding in the antiperovskite structure. *Physical Review B*, 45(8):4008.
- Park, P., Oh, J., Uhlířová, K., Jackson, J., Deák, A., Szunyogh, L., Lee, K. H., Cho, H., Kim, H.-L., Walker, H. C., et al. (2018). Magnetic excitations in non-collinear antiferromagnetic weyl semimetal  $mn_3sn$ . *Quantum Materials*, 3(1):1–8.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T., and Joannopoulos, a. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4):1045.
- Peng, T., Bo-Sen, W., and Yu-Ping, S. (2013). Mn-based antiperovskite functional materials: Review of research. *Chinese Physics B*, 22(6):067501.
- Perdew, J., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4):891.
- Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865.

- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., and Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13):136406.
- Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *Physical Review B*, 46(20):12947.
- Shein, I. and Ivanovskii, A. (2004). Electronic band structure and chemical bonding in the new antiperovskites  $asnmg_3$  and  $sbnmg_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 177(1):61–64.
- Shibayama, T. and Takenaka, K. (2011). Giant magnetostriction in antiperovskite  $mn_3cun$ . *Journal of applied physics*, 109(7):07A928.
- Shim, J., Kwon, S., and Min, B. (2002). Electronic structure of metallic antiperovskite compound  $gacmn_3$ . *Physical Review B*, 66(2):020406.
- Sholl, D. and Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- Simon, S. H. (2013). *The Oxford solid state basics*. OUP Oxford.
- Song, Y., Qiao, Y., Huang, Q., Wang, C., Liu, X., Li, Q., Chen, J., and Xing, X. (2018). Opposite thermal expansion in isostructural noncollinear antiferromagnetic compounds of  $mn_3a$  ( $a = ge$  and  $sn$ ). *Chemistry of Materials*, 30(18):6236–6241.

- Stanton (1962). Hellmann-feynman theorem and correlation energies. *The Journal of Chemical Physics*, 36(5):1298–1300.
- Suzuki, M.-T., Koretsune, T., Ochi, M., and Arita, R. (2017). Cluster multipole theory for anomalous hall effect in antiferromagnets. *Physical Review B*, 95(9):094406.
- Takenaka, K., Ichigo, M., Hamada, T., Ozawa, A., Shibayama, T., Inagaki, T., and Asano, K. (2014). Magnetovolume effects in manganese nitrides with antiperovskite structure. *Science and technology of advanced materials*, 15(1):015009.
- Takenaka, K. and Takagi, H. (2009). Zero thermal expansion in a pure-form antiperovskite manganese nitride. *Applied Physics Letters*, 94(13):131904.
- Tang, W., Sanville, E., and Henkelman, G. (2009). A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084204.
- Tarascon, J.-M. and Armand, M. (2011). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, pages 171–179.
- Togo, A. and Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.*, 108:1–5.
- Tsirkin, S. S. (2021). High performance wannier interpolation of berry curvature and related quantities with wannierberri code. *npj Computational Materials*, 7(1):1–9.

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

Wang, B., Tong, P., Sun, Y., Luo, X., Zhu, X., Li, G., Zhu, X., Zhang, S., Yang, Z., Song, W., et al. (2009). Large magnetic entropy change near room temperature in antiperovskite  $sncmn_3$ . *EPL (Europhysics Letters)*, 85(4):47004.

Wang, H., Wang, B., Li, Q., Zhu, Z., Wang, R., and Woo, C. (2007). First-principles study of the cubic perovskites  $bimo_3$  ( $m = al, ga, in, \text{ and } sc$ ). *Physical Review B*, 75(24):245209.

Wang, Y., Zhang, H., Zhu, J., Lü, X., Li, S., Zou, R., and Zhao, Y. (2020). Antiperovskites with exceptional functionalities. *Advanced Materials*, 32(7):1905007.

Wu, M., Wang, C., Sun, Y., Chu, L., Yan, J., Chen, D., Huang, Q., and Lynn, J. W. (2013). Magnetic structure and lattice contraction in  $mn_3nin$ . *Journal of Applied Physics*, 114(12):123902.

Yu, M. and Trinkle, D. R. (2011). Accurate and efficient algorithm for bader charge integration. *The Journal of chemical physics*, 134(6):064111.

Zeng, Z., Calle-Vallejo, F., Mogensen, M. B., and Rossmeisl, J. (2013). Generalized trends in the formation energies of perovskite oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(20):7526–7533.

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

Zhou, X., Hanke, J.-P., Feng, W., Li, F., Guo, G.-Y., Yao, Y., Blügel, S., and Mokrousov, Y. (2019).

Spin-order dependent anomalous hall effect and magneto-optical effect in the noncollinear anti-ferromagnets  $Mn_3X$  with  $X = Ga, Zn, Ag, or Ni$ . *Physical Review B*, 99(10):104428.

## Apendices

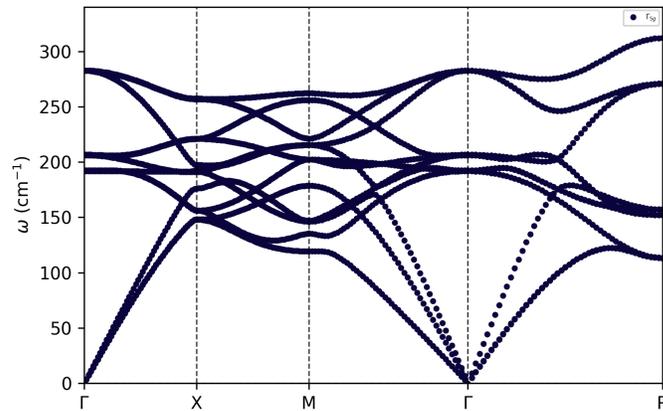
### Apéndice A. Verificación de la existencia de la estructura cristalina $Mn_3Ni$

Dentro de la familia de intermetálicos  $Mn_3A$  se ha reportado varios tipos de cristales como lo son  $A = Sn, Pt, Ir, Rh, y Ge$  (Park et al., 2018) (Feng et al., 2015)(Song et al., 2018). Estos se han caracterizado por tener las mismas propiedades que la antiperovskita  $Mn_3AN$  ya que tienen el mismo tipo de simetría cristalina, presentan magnetismo no-colineal y expansión térmica negativa (Song et al., 2018), por nombrar algunos. Es por esto, que es de nuestro interés indagar más a fondo que modificación en sus propiedades brinda el nitrógeno dentro de la estructura cristalina. Para poder realizar esto, se desea verificar teóricamente que la estructura cristalina  $Mn_3Ni$  es vibracionalmente estable, es decir que el material se puede sintetizar experimentalmente.

Para poder demostrar esto, es necesario realizar la curva de dispersión de los fonones de la estructura cristalina. Esto se realizó por medio de la herramienta computacional de *VASP* (Kresse, 2001) para obtener las energías y fuerzas desde el punto de vista atómico. Además, fue necesario recurrir a otra herramienta computacional conocida como *Phonopy* (Togo and Tanaka, 2015) para crear la supercelda y resolver la matriz dinámica del sistema. De esta manera, se logra obtener los valores propios y vectores propios del sistema que representan las frecuencias y desplazamientos respectivamente. A partir de estos datos se obtuvo la Figura 27, donde se calculó la dispersión de fonones en el camino  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R en la primera zona de Brillouin. A partir de esta gráfica, se pudo verificar la estabilidad del intermetálico  $Mn_3Ni$  ya que no se obtuvieron frecuencias nega-

Figura 27

Dispersión de fonones para el intermetalico  $Mn_3Ni$  con ordenamiento magnético  $\Gamma_{5g}$ , se eligió el camino  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -R en la primera zona de Brillouin de la celda unitaria cúbica con simetría  $Pm\bar{3}m$ .



tivas. Además, esta estructura se puede considerar estable estructuralmente debido a que varios miembros dentro de su familia de cristales ( $Mn_3A$ ) se han logrado sintetizar y estudiar experimentalmente.

**Apéndice B. Proyección del espín sobre las bandas electrónicas de  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$** 

La antiperovskita  $Mn_3NiN$  ha sido reportada por presentar puntos de Weyl en su estructura de bandas cerca al nivel de Fermi (Huyen et al., 2019). Por ende, se calculó las proyecciones por espín sobre las bandas electrónicas para ambos materiales y los cuatro ordenamientos magnéticos estudiados durante esta investigación; estos resultados se encuentran en las Figuras 28, 29 y 30. Fue necesario calcular la proyección en las tres direcciones debido a que el material presenta magnetismo no-colineal, por ende se debe tener en cuenta las tres proyecciones del espín. Entonces, se pueden analizar en la estructura de bandas los puntos de Weyl en las estructuras electrónicas o también se puede calcular la cantidad de puntos de Weyl por medio de calcular el flujo de la curvatura de Berry en cierta superficie  $S$ .

Figura 28

Proyección del espín en el eje  $x$  sobre las estructuras de bandas para  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  para los cuatro ordenamientos (a)  $\Gamma_{4g}$ , (b)  $\Gamma_{5g}$ , (c)  $\Gamma_{6g1}$  y (d)  $\Gamma_{6g2}$ . Donde se tiene que espín paralelo al eje es azul y antiparalelo al eje es rojo.

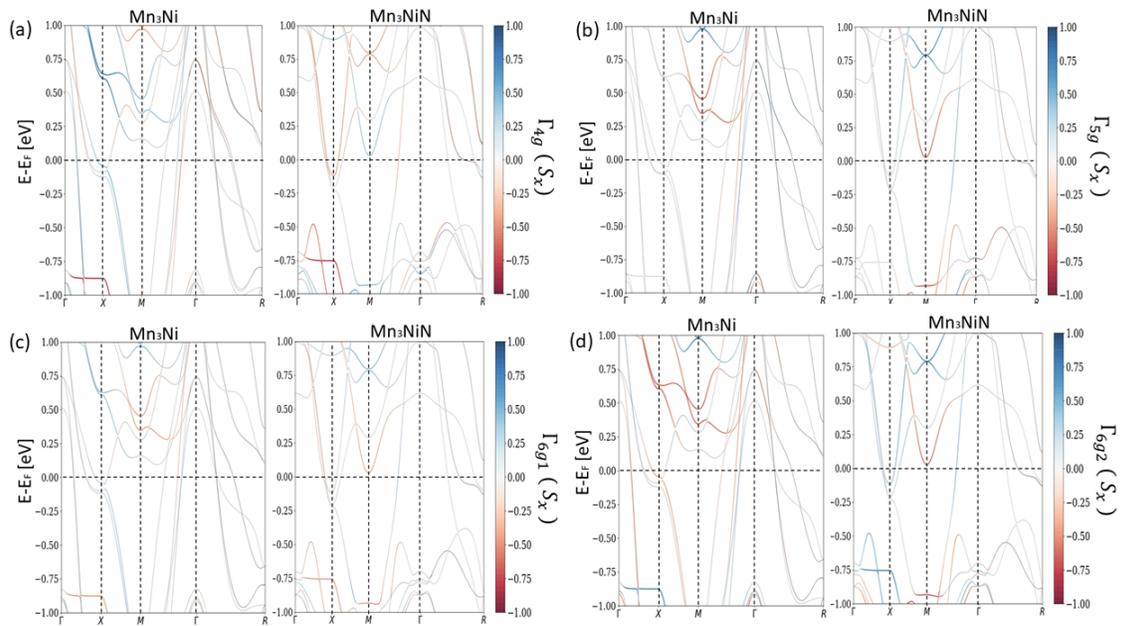


Figura 29

Proyección del espín en el eje y sobre las estructuras de bandas para  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  para los cuatro ordenamientos (a)  $\Gamma_{4g}$ , (b)  $\Gamma_{5g}$ , (c)  $\Gamma_{6g1}$  y (d)  $\Gamma_{6g2}$ . Donde se tiene que espín paralelo al eje es azul y antiparalelo al eje es rojo.

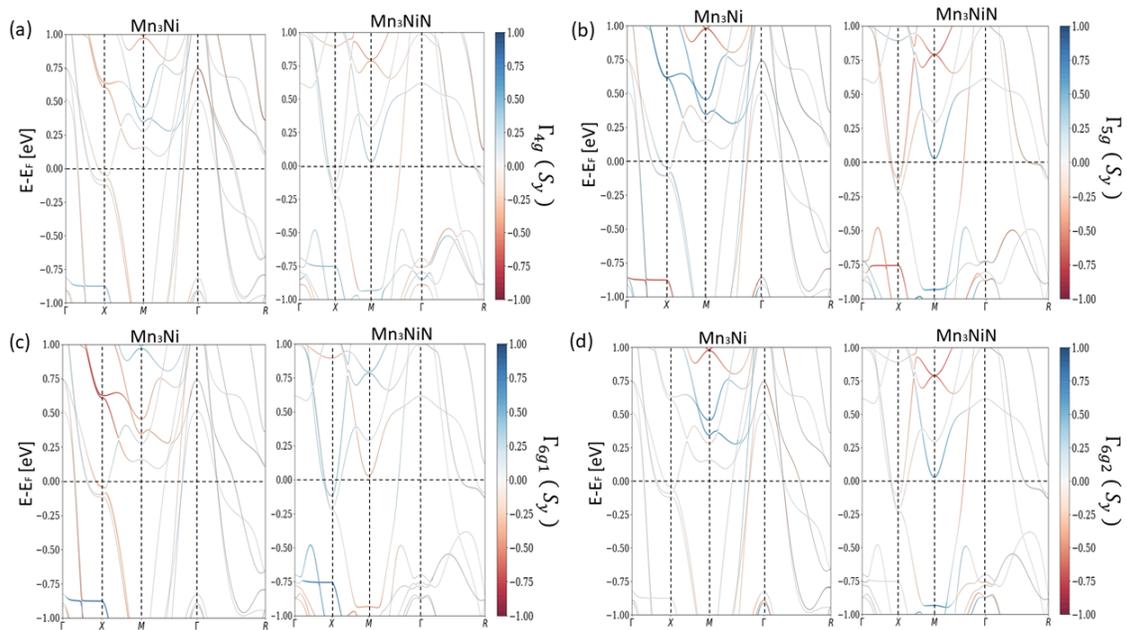


Figura 30

Proyección del espín en el eje  $z$  sobre las estructuras de bandas para  $Mn_3NiN$  y  $Mn_3Ni$  para los cuatro ordenamientos (a)  $\Gamma_{4g}$ , (b)  $\Gamma_{5g}$ , (c)  $\Gamma_{6g1}$  y (d)  $\Gamma_{6g2}$ . Donde se tiene que espín paralelo al eje es azul y antiparalelo al eje es rojo.

