



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA  
CALIFORNIA

Facultad de Ingeniería Diseño y  
Arquitectura



## Superficies de $Mn_3Ge$ : Efecto de las vacancias en el ordenamiento tipo Kagome

Tesis

Para cubrir los requisitos parciales para obtener el grado de  
Ingeniero en Nanotecnología

*Presentado por:*

**Samuel Flores García**

*Director:*

**Dr. Jonathan Guerrero Sánchez**

*Codirectora:*

**Dra. Eunice Vargas Viveros**

Ensenada, Baja California. Febrero de 2024

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

## Superficies de $Mn_3Ge$ : Efecto de las vacancias en el ordenamiento tipo Kagome

Tesis

Para cubrir los requisitos para obtener el grado de Ingeniero en Nanotecnología

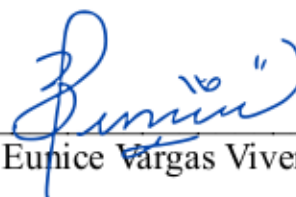
Presenta:

Samuel Flores García

Aprobado por:



Dr. Jonathan Guerrero Sánchez



Dra. Eunice Vargas Viveros



Dr. José Mario Galicia Hernández



Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez



Dr. David Cervantes Vásquez

---

## Resumen

El  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ , en su fase hexagonal, es un material antiferromagnético no-colineal con ordenamiento kágame, que recientemente ha llamado la atención de la comunidad científica por sus propiedades como material topológico. En este trabajo, se realizó un estudio a escala atómica del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ , sus superficies y el efecto de los defectos en su alineamiento magnético. Se modeló una superficie prístina en la dirección [0001] para el crecimiento con una súpercelada donde se observó el incremento de la magnitud de los momentos magnéticos en la monocapa de la superficie en un 20 % pero manteniendo el ordenamiento tipo kágame. Se realizaron cuatro modelos de vacancias para la superficie, una vacancia de Mn o Ge en la primera monocapa, y el mismo procedimiento en la segunda monocapa de la superficie. Se encontró que las vacancias de Mn rompen el ordenamiento tipo kágame, un resultado esperado, ya que las vacancias de Mn rompen la disposición magnética en forma de triángulo que es la huella característica de los materiales de tipo kágame, mientras que las vacancias de Ge lo mantienen. En ambas situaciones se encuentra un incremento de la magnitud del momento magnético. Se comparó la estabilidad de los cuatro modelos junto con la superficie prístina. Los resultados demuestran que las superficies kágame  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  son robustas y mantienen sus propiedades magnéticas incluso con vacancias de Ge. Además, el análisis de estabilidad apunta a una baja probabilidad de defectos intrínsecos o reconstrucciones de bajo índice, lo que hace ideal al  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  para la construcción de dispositivos de almacenamiento de datos basados en el efecto de intercambio en la polarización.

**Palabras clave:**  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ , antiferromagnético, Kágame, vacancias, teoría del funcional de densidad.

Resumen aprobado por:



---

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez  
Director de Tesis



---

Dra. Eunice Vargas Viveros  
Codirectora de Tesis

---

## Abstract

$\text{Mn}_3\text{Ge}$  is a non-collinear antiferromagnetic material with Kagome ordering in its hexagonal phase. It has recently gained the attention as a topological material. This work presents an atomic-scale study of  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ , including its surfaces and the effect of defects on its magnetic alignment. A supercell was used to model a surface with a pristine [0001] growth direction. The magnetic moments in the surface monolayer were increased by 20 % while maintaining the Kagome ordering. Four vacancy models were performed for the surface, including an Mn or Ge vacancy in the first monolayer, and the same procedure was repeated in the second surface monolayer. The study revealed that Mn vacancies disrupt the Kagome ordering, which is not surprising as Mn vacancies disrupt the triangle-shaped magnetic arrangement that is a defining feature of Kagome materials. On the other hand, Ge vacancies preserve the Kagome ordering. In both cases, an increase in the magnetic moment's magnitude is observed. The stability of the four models, along with the pristine surface, was compared. The results indicate that the Kagome  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  surfaces remain robust and maintain their magnetic properties even with Ge vacancies. The results indicate that Kagome  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  surfaces are robust and retain their magnetic properties despite the presence of Ge vacancies. Furthermore, our stability analysis suggests a low likelihood of intrinsic defects or low index rebuilds, making it ideal to look for exchange-biased devices.

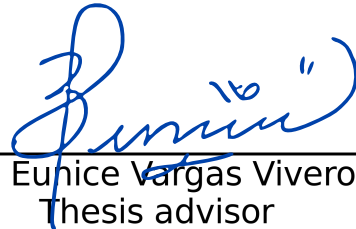
**Key words:**  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ , antiferromagnetic, Kagome, vacancies, theory functional of density

Abstract approved by:



---

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez  
Thesis supervisor



---

Dra. Eunice Vargas Viveros  
Thesis advisor

# Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) por la formación que me ha brindado en estos años, en particular a los profesores de la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD) por todas esas horas de enseñanza.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) y en especial a los integrantes del Laboratorio Virtual de Modelado de Materiales (LVMM) por asesorarme y sus consejos para el manejo del equipo y del software.

Se agradece a el proyecto DGAPA-UNAM IG101124. Los cálculos se realizaron en el centro de supercómputo UNAM proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-368, LNS-BUAP proyecto 202201042N e THUBAT KAAL IPICYT proyecto TKII-JGSA001

A mi director el Dr. Jonathan Guerrero Sánchez por instruirme y darme la oportunidad de acercarme al maravilloso mundo de la investigación científica, en concreto al modelado de materiales. A mi codirectora la Dra. Eunice Vargas Viveros que también fue mi tutora en la carrera de Ingeniería en Nanotecnología por sus observaciones y retroalimentación.

A los miembros de mi comité evaluador el Dr. José Mario Galicia Hernández, la Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez y el Dr. David Cervantes Vásquez. Por su disponibilidad para apoyarme en la elaboración de este documento de tesis.

Finalmente a mi familia, mis padres Efred Flores Chavarria y María de Jesús García Barrón por su apoyo y cariño durante todo este camino. También a mi hermana Nubia y a mi hermano Carlos. Estoy en deuda por su apoyo incondicional.

# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Marco Teórico</b>	<b>3</b>
2.1	Mecánica cuántica . . . . .	3
2.1.1	Función de onda . . . . .	3
2.1.2	Operadores . . . . .	5
2.1.3	Operadores específicos y ecuación de Schrödinger . . . . .	7
2.2	Problema de muchos cuerpos . . . . .	7
2.2.1	Separación de variables . . . . .	8
2.2.2	El sistema conformado por muchos átomos polielectrónicos . . . . .	9
2.3	Teoría del funcional de densidad (DFT) . . . . .	10
2.3.1	Densidad de carga . . . . .	10
2.3.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	11
2.3.3	Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	12
2.3.4	Ciclos auto-consistentes (SC) . . . . .	14
2.3.5	Aproximaciones para el funcional de intercambio-correlación . . . . .	15
2.4	Sólido cristalino . . . . .	16
2.4.1	Red directa . . . . .	16
2.4.2	Celdas Unidad . . . . .	17
2.4.3	Red recíproca . . . . .	18
2.4.4	Teorema de Bloch . . . . .	19
2.4.5	Estructura de Bandas . . . . .	20
2.5	Ondas planas en DFT . . . . .	21
2.5.1	Proyector de ondas aumentadas (PAW) . . . . .	22
2.6	Momento magnético . . . . .	23
2.6.1	Densidad de magnetización . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>27</b>

3.1	Magnetismo en Materiales	27
3.2	Propiedades del compuesto $Mn_3Ge$ en fase hexagonal	29
3.2.1	Propiedades estructurales	30
3.2.2	Propiedades magnéticas del $Mn_3Ge$	30
3.2.3	Propiedades como material topológicos	31
3.2.4	Superficie	32
3.2.5	Vacancias	32
<b>4</b>	<b>Hipótesis y Objetivos</b>	<b>33</b>
4.1	Hipótesis	33
4.2	Objetivos	33
4.2.1	Objetivos generales	33
4.2.2	Objetivos específicos	33
<b>5</b>	<b>Metodología</b>	<b>35</b>
5.1	Paquete de modelado	35
5.2	Parámetros estructurales	35
5.3	Magnetismo	36
5.4	Puntos K	36
5.5	Energía de corte	37
5.6	Supercelda	37
<b>6</b>	<b>Resultados y Discusiones</b>	<b>39</b>
6.1	Bulto	39
6.1.1	Propiedades estructurales	39
6.1.2	Propiedades electrónicas	40
6.2	Superficie prístina	42
6.2.1	Resultados estructurales	42
6.2.2	Propiedades magnéticas y electrónicas	43
6.3	Vacancias	45
6.3.1	Vacancia del Ge en la primera monocapa de la superficie $Mn_3Ge$	45
6.3.2	Vacancia del Ge en la segunda monocapa de la superficie $Mn_3Ge$	47
6.3.3	Vacancia del Mn en la primera monocapa de la superficie $Mn_3Ge$	48
6.3.4	Vacancia del Mn en la segunda monocapa de la superficie $Mn_3Ge$	50
6.4	Energías de formación	51
<b>A</b>	<b>Formalismo de Energía de Formación de Superficie</b>	<b>55</b>

# Índice de figuras

2.1	Redes de puntos. A red ordenada de puntos y B puntos ordenados de puntos que forman una red cirstalina.	17
2.2	Celdas y no celdas en redes de Bravais.	17
2.3	Celda de Wigner-Seitz	18
2.4	Camino y primera zona de Brillouin para un sistema Hexagonal.	21
2.5	Esferas y espacio intersticial.	22
3.1	Distintos órdenes magnéticos.	28
3.2	Antiferromagnetismo colineal y antiferromagnetismo con una frustración geométrica que produce un ordenamiento no colineal.	29
3.3	Diagrama ilustrativo de una red tipo kágome.	29
3.4	Configuración electrónica de espines del $Mn_3Ge$ más estable.	31
5.1	Esquema de la metodología a seguir.	38
6.1	Estructura del $Mn_3Ge$ .	40
6.2	Estructura del $Mn_3Ge$ desde la perspectiva $c$ .	40
6.3	Estructura de bandas del bulto para los diferentes elementos del $Mn_3Ge$ .	41
6.4	Estructura de bandas del bulto para las diferentes contribuciones de los orbitales del $Mn_3Ge$ .	41
6.5	Densidad de estados total para el bulto $Mn_3Ge$ .	42
6.6	Supercelda relajada vista con VESTA para 10 capas del $Mn_3Ge$ pústina en el que el GeI sufre un desplazamiento.	43
6.7	Magnitud de los momentos magnéticos en función de las capas para el $Mn_3Ge$ en modelo de la superficie pústina.	44
6.8	Direcciones de momentos magnéticos de modelo de la superficie pústina.	44
6.9	Estructura de bandas del modelo de la superficie pústina.	45
6.10	Magnitud de los momentos magnéticos en función de las capas para el $Mn_3Ge$ en modelo de la superficie con vacancia en el Ge en la primera capa.	46

6.11 Direcciones de momentos magnéticos de modelo de vacancia de Ge en la primera monocapa. . . . .	46
6.12 Magnitud de los momentos magnéticos en función de las capas para el $Mn_3Ge$ en modelo de la superficie con vacancia en el Ge en la segunda capa. . . . .	47
6.13 Direcciones de momentos magnéticos de modelo de vacancia de Ge en la segunda monocapa. . . . .	48
6.14 Magnitud de los momentos magnéticos en función de las capas para el $Mn_3Ge$ en modelo de la superficie con vacancia en el Mn en la primera capa. . . . .	48
6.15 Direcciones de momentos magnéticos de modelo de vacancia de Mn en la primera monocapa. . . . .	49
6.16 Magnitud de los momentos magnéticos en función de las capas para el $Mn_3Ge$ en modelo de la superficie con vacancia de Mn en la segunda capa. . . . .	50
6.17 Direcciones de momentos magnéticos de modelo de vacancia de Mn en la segunda monocapa. . . . .	51
6.18 Energías de formación de superficie para los diferentes modelos de superficies propuestos. . . . .	51

## Índice de tablas

6.1 Parámetros de red. . . . .	39
A.1 Estequiometría de Energías Totales. . . . .	56
A.2 Energías del bulto. . . . .	57

# Capítulo 1

## Introducción

Las investigaciones y avances en materiales se han nutrido del entendimiento de los fenómenos que ocurren a escalas del orden de átomos. Éstos sólo se pueden explicar satisfactoriamente si se aplican las reglas físicas de la mecánica cuántica para su estudio. Puesto que sus efectos en conjunto dan como resultado las observaciones a nivel macroscópico.

De la larga lista de propiedades que se han logrado comprender mejor gracias a estas investigaciones y avances, en este trabajo se centrará en aportar un mejor entendimiento del magnetismo en materiales. Los fenómenos que se observan en los materiales magnéticos, surgen de los momentos magnéticos de los átomos que constituyen al material, por ello su origen está precisamente en la naturaleza cuántica de los átomos, donde los electrones tienen un papel destacado.

El interés en los materiales magnéticos, surge en gran medida porque la sociedad ha gozado de sus implementaciones tecnológicas, por ejemplo, las memorias que usamos actualmente en los dispositivos electrónicos funcionan debido a la manipulación de los dominios magnéticos en los materiales.

En el presente trabajo se estudiará el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en fase hexagonal, el cual el ordenamiento de sus momentos magnéticos tiene una estructura tipo kágame. Esto conlleva a que es un material magnético pero con una baja susceptibilidad magnética, convirtiéndolo en un material resistente al ruido magnético. Esto puede ser explotado en la espintrónica, área que ha proporcionado investigaciones tecnológicas en materiales magnéticos para el uso de almacenamiento de información.

Además el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  es un material topológico. Este tipo de materiales ha abierto una puerta a una comprensión de fenómenos como el efecto Hall anómalo o efectos magnéticos de transporte. Las características topológicas del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  están fuertemente relacionadas por los momentos magnéticos de éste.

En un sólido se pueden distinguir los átomos que se encuentran en el interior de los que se encuentran en la frontera del material, la superficie. Éstos últimos tendrán menos átomos

a su alrededor, dicho de otro modo, un número de coordinación menor. Esto repercute en sus propiedades tanto físicas como químicas. En particular para este trabajo, se desean observar los cambios en los momentos magnéticos de la superficie y en presencia de vacancias, que son un tipo de defecto. Proporcionando indicios de cuáles son los roles y efectos que tienen cada uno de los átomos de la estructura. Así pues, los momentos magnéticos pueden cambiar de diferente forma dependiendo de en dónde se genere la vacancia. Además, estos defectos dan información sobre la estabilidad de los momentos magnéticos.

La metodología empleada será a partir de cálculos de primeros principios. Consiste en tomar el sistema y aplicar los fundamentos de la mecánica cuántica sin hacer uso de aproximaciones empíricas para resolver la ecuación de Schrödinger:

$$E\Psi = \hat{H}\Psi \quad (1.1)$$

Donde en (1.1),  $E$  es la energía,  $\Psi$  la función de onda y  $\hat{H}$  el operador Hamiltoniano; estos elementos serán discutidos en los siguientes capítulos. Una de las grandes ventajas de optar por esta metodología es la posibilidad de observar directamente la dirección de los momentos magnéticos para cada uno de los átomos de la estructura, en contraposición no hay métodos experimentalmente que permitan observarlos directamente. Además, la generación de vacancias y pruebas de estabilidad son sencillas de implementar con esta metodología.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

En el presente capítulo se expondrán los fundamentos teóricos para el uso de la teoría del funcional de densidad en sólidos cristalinos. El contenido estará conformado por: Una introducción a la mecánica cuántica de la partícula independiente del tiempo, el problema de la mecánica cuántica de muchos cuerpos y sus dificultades, la teoría del funcional de densidad para resolver estas dificultades, el teorema de Bloch como modelo cuántico de los sólidos cristalinos y finalmente una descripción de la teoría del funcional de la densidad incluyendo el acoplamiento espín-órbita.

### 2.1. Mecánica cuántica

La mecánica cuántica es la teoría que explica los fenómenos a escala atómica. En esta sección se desarrollará sólo lo mínimo de la teoría cuántica para tratar el problema de un conjunto de átomos interactuantes.

#### 2.1.1. Función de onda

El estado de una partícula en un sistema cuántico está caracterizado completamente por una función de onda  $\Psi$  que se denota como  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . En particular, se trabajará con estados estacionarios, es decir que no dependen del tiempo explícitamente. Como toda función, ésta debe tener un dominio (valores de entrada) y un codominio (valores de salida).

$$\Psi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} \tag{2.1}$$

---

<sup>1</sup>La expresión función de onda sugiere un comportamiento ondulatorio, sin embargo, éste no es siempre el caso para varios sistemas cuánticos. Probablemente función de estado sea una expresión más exacta en términos modernos, pero por razones históricas a su descubrimiento se sigue llamando función de onda.

En primera instancia, el aspecto que más resalta es que los estados son en general números complejos. De esto se deduce inmediatamente la imposibilidad de observarla experimentalmente. Si bien, en física el uso de números complejos ha aparecido mucho antes del descubrimiento de la mecánica cuántica (en la descripción de medios continuos como fluidos o la luz como campos electromagnéticos), su uso como la magnitud que define el estado del sistema trae consigo aspectos muy diferentes de los fenómenos clásicos. Esto es porque el rol de la función de onda es semejante a la del Lagrangiano en mecánica clásica. Sin embargo, debido que se usan cantidades complejas, se le asocia muchas veces fenómenos clásicos de las ondas. Por ello mismo, históricamente se hacía mención de que la función de onda presentaba difracción u otros fenómenos ondulatorios, pero se hace hincapié que desde el punto de vista moderno se le tiene como un ente abstracto.

La variable de entrada  $\mathbf{r}$ , como es usualmente, denota el vector que dado en sistema de referencia, tiene asignado una posición en el espacio. Este vector variará en todas las posiciones posibles del espacio en los que puede estar la partícula, y este conjunto es conocido como el espacio de configuraciones del sistema en cuestión [1]. El otro aspecto que llama la atención de esta función es su dominio. Se mencionó que su rol en la teoría cuántica es semejante al del lagrangiano en la mecánica clásica [2], pero nótese que para definir totalmente un sistema en mecánica clásica se necesitan sus velocidades o momentos; esto está íntimamente relacionado con la idea de tener definida una trayectoria para una partícula. Esto último en mecánica cuántica no es posible.

Para que una función de onda sea físicamente válida, ésta debe ser continua junto con su primera derivada y tener la propiedad de ser cuadrado integrable, en otras palabras significa que la integral debe ser finita al integrarse en todo el espacio de configuraciones [2].

$$\int \Psi(\mathbf{r})\Psi^*(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.2)$$

En algunas ocasiones esta condición no se cumple, pero en este texto no se ocupará de dicho caso. Se resalta que al multiplicarse la función de onda por su conjugado, que se expresa brevemente como  $|\Psi|^2$ , se obtiene un valor real.

Si hace que, (2.2) sea igual a uno, se tiene como resultado una distribución de probabilidades dice precisamente la probabilidad de encontrar la posición de la partícula en un elemento  $d\mathbf{r}$ . Esta afirmación sólo es posible si acepta, que en esencia, únicamente importan los pesos relativos que contribuyen a la integral.

---

<sup>2</sup>No se afirma que tengan total equivalente la función de onda y el lagrangiano, esto de hecho se relacionan usando la idea de propagador. Sin embargo, esto entraría en una formulación de la mecánica cuántica por medio de integrales de camino, que no se abordará en este texto.

Un postulado importante con respecto a la función de onda es el principio de superposición: la suma de funciones de onda multiplicadas por un número complejo también son funciones de onda válidas. Lo cual se expresa matemáticamente como:

$$\Psi = \sum c_i \psi_i \quad (2.3)$$

En mecánica clásica el principio de superposición es usado en la descripción de campos eléctricos, o en soluciones de ecuaciones diferenciales. Lo destacable en el caso cuántico, es que el rol de la superposición ocurre en la función de onda que caracteriza a un estado. La necesidad de este principio obliga a que las ecuaciones físicamente válidas, han de ser lineales respecto a la función de onda. Esto lleva a que conjuntos de  $\{\psi_i\}$ , generen una base de la cual se puede construir todas las otras posibles funciones de onda ajustando adecuadamente  $\{c_i\}$ . Sin embargo, a diferencia de lo estudiado en los cursos de álgebra lineal, la dimensión de la base que genera el espacio no se restringe a ser finita, por lo tanto se extiende la noción de espacio vectorial a la de espacio de Hilbert. Por ello, se puede hablar de un conjunto de funciones de onda finito como en (2.3) que permite construir una base para describir diferentes estados, como también de un conjunto continuo de funciones de onda expresado como en (2.4), en el cual la suma pasa a convertirse en una integral.

$$\Psi = \int c_i \psi_i \quad (2.4)$$

Se hace la advertencia, que para seguir cumpliendo con (2.2) los pesos  $\{c_i\}$ , deben cumplir  $\sum |c_i| = 1$  o  $\int |c_i| da = 1$ , según si la base sea discreta o continua, respectivamente.

### 2.1.2. Operadores

Se esperaría que magnitudes medibles como la energía, el momento angular y otras, también puedan ser caracterizadas en mecánica cuántica, pero como se ha visto en la subsección anterior, éstas no aparecen directamente en la función de onda. Para extraer esta información se hace uso de la entidad matemática conocida como operador, éste es esencialmente una función que recibe como argumento de entrada y salida, funciones de onda y se denotan con un circunflejo:

$$\hat{A} : \Psi_A \mapsto \Psi_B \quad (2.5)$$

Se seguirá la notación estándar de expresar que un operador actúa sobre una función de onda por yuxtaposición, colocando de lado derecho la función de onda. Éstos operadores tienen que ser lineales, debido a la exigencia de cumplir con el principio de superposición.

Los operadores serán el puente entre el mundo clásico y cuántico, éstos están asociados

a medidas físicas. Es decir, usualmente se está en un estado  $\Psi_A$ , posteriormente se hace un experimento con un aparato, y esa medición cambia el estado físico del sistema a  $\Psi_B$ . Hay un caso particular muy importante en el que cierta función particular  $\Psi_C$ , se le hace una medición  $\hat{A}$ , pero esta no cambia el estado, sino que su resultado es simplemente multiplicar el estado por un número real (2.6).

$$\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i \quad (2.6)$$

Una expresión de este tipo es conocida como ecuación de valores propios [3]. A los valores  $a_i$ , se les conoce como valores propios del operador  $\hat{A}$  y a todas las funciones de onda  $\Psi_i$ , a las que se aplica el operador se les llama funciones propias de ese operador. Al conjunto de todos los valores propios  $\{a_i\}$ , se le conoce como espectro y éste puede ser continuo o discreto. El significado físico de los valores propios corresponde a las mediciones. Nótese que se exige a los valores propios ser números reales, lo cual tiene sentido porque no es posible que los instrumentos usados en los experimentos detecten números imaginarios. No obstante, ésta es una condición que en general un operador lineal no cumple, por ello se exige además que estos operadores asociados a mediciones sean Hermíticos:

$$\int (\hat{A}\Psi_a)\Psi_b d\mathbf{r} = \int \Psi_a(\hat{A}\Psi_b^*) d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

¿Qué ocurre cuando al aplicar un operador  $\hat{A}$ , a cierta función, no resulta ser una ecuación de valores propios? el resultado es que se efectuará una medición y se tiene uno de los valores del espectro  $\{a_i\}$ , pero no es posible saber con absoluta certeza cuál de ellos. Sólo se consigue las probabilidades de cada uno de los valores propios de ser obtenidos al realizar la medición  $\hat{A}$ .

El conjunto de todas las funciones de onda de un sistema físico establece un espacio de Hilbert en el cual existe una base de funciones de onda, denotada con  $\{\Psi_i\}$ . Es posible usar el conjunto de todas las funciones propias para construir una base. Por ello el rol que cumple  $|c_i|^2$ , es el de la probabilidad de registrar el valor numérico  $a_i$ , al realizar la acción de medir la propiedad  $\hat{A}$  en el estado correspondiente a la función de onda  $\Psi$ .

Para conseguir estos pesos, se hace uso de una propiedad importante de las funciones propias, la cual es la ortogonalidad entre ellas. Para ello se tiene que definir un producto punto, semejante al de los vectores. Éste se define como la integral de una función de onda por el conjugado de otra evaluada en todo el espacio de configuraciones. Con base en esta definición, se expresa la ortogonalidad de la siguiente forma  $\int \Psi_a\Psi_b^* d\mathbf{r}$ . Nótese que este producto no es conmutativo. Por lo tanto, la expresión del peso probabilístico de una función de onda arbitraria para un valor propio en particular, está dado por:

$$a_i = \int \Psi \Psi_i^* dr \quad (2.8)$$

### 2.1.3. Operadores específicos y ecuación de Schrödinger

Los siguientes operadores son de gran utilidad en la mecánica cuántica:

- Posición para la  $i$  – ésima coordenada  $\hat{x}_i = x_i$
- Momento para la  $i$  – ésima coordenada  $\hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$
- Energía cinética  $\hat{K} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$
- Energía potencial  $\hat{V} = V(\mathbf{r})$

Existe un operador que se construye como la suma del operador  $\hat{K}$  y el operador  $\hat{V}$  que tiene contenida la información de la dinámica del sistema, denominado operador Hamiltoniano, o más brevemente sin que se preste a confusión, Hamiltoniano. La ecuación que surge al aplicar el Hamiltoniano a la función de onda se le conoce como ecuación de Schrödinger, (2.9) donde los valores propios  $E$ , son las energías del sistema [4].

$$E\Psi(\mathbf{r}) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Esta expresión sólo es válida cuando la función de onda no depende del tiempo y para una sola partícula no relativista (velocidades bastante menores a la de la luz). En este texto las funciones de onda no dependerán del tiempo. La generalización para la construcción de un sistema de partículas, es sencilla puesto que el operador de energía cinética  $\hat{K}$ , se construirá como la suma de todos los operadores para cada partícula y la energía potencial contiene todas las interacciones. Los efectos relativistas serán tomados en cuenta, pero no partiendo de ecuaciones relativistas como la ecuación de Dirac, sino que se modificará el Hamiltoniano y la función de onda para incluirlos.

## 2.2. Problema de muchos cuerpos

Cuando en un sistema físico existen varias partículas interactuantes entre sí, pueden ocurrir que el potencial del Hamiltoniano que define al sistema, no dependa solamente de la posición de la partícula sino también de la posición de las demás partículas. El problema que esto genera al intentar resolver estas ecuaciones, es que éstas generalmente no son fácilmente separables. Teniendo así un sistema de ecuaciones muy complejo de resolver. En esta sección se discutirán las

ideas fundamentales que plantea un sistema con dichas características, concretamente el sistema constituido por un conjunto de electrones y núcleos.

### 2.2.1. Separación de variables

Cuando las partículas no interactúan entre ellas, el operador de la energía potencial será originado por un campo externo. En ese caso, las coordenadas no estarán acopladas, esto permite reescribir el Hamiltoniano como una suma de los Hamiltonianos de cada partícula individual:

$$\hat{H} = \sum \hat{H}_i \quad (2.10)$$

Bajo estas condiciones, la función de onda que cumple este sistema puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\Psi = \prod c_i \psi_i \quad (2.11)$$

Los términos  $\psi_i$ , son conocidos como orbitales y están asociados a las partículas del sistema. Pero hay un problema con esta expresión y es que las partículas aquí tratadas tienen espín. Esto matemáticamente implica que para partículas idénticas se deben tener una cuarta variable la cual cumple:

$$\int \sigma(\beta)\sigma(\alpha)d\omega = \begin{cases} 0 & \text{si } \beta = \alpha \\ 1 & \text{si } \beta \neq \alpha \end{cases} \quad (2.12)$$

Por lo que ahora se tratará con objetos llamados orbitales-espín denotados como  $\chi = \psi(\mathbf{r})\sigma(\omega)$ , y para precisar se define  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ .

En particular, los electrones tienen espín  $\frac{1}{2}$ , obligándolos a cumplir el principio de exclusión de Pauli el cual prohíbe que una función de onda tenga dos electrones en el mismo estado y con el mismo espín.

El problema con (2.11) es que no cumple el principio de exclusión de Pauli. Para ello se debe construir una nueva función de onda que dependa de los orbitales y este principio. Una función de onda con dichas características es el determinante de Slater:

$$\Psi(\chi_1, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

### 2.2.2. El sistema conformado por muchos átomos polielectrónicos

El sistema que se estudiará a lo largo del presente texto, consiste del conformado, al menos en primera instancia, de un conjunto dado de  $N$  electrones y  $M$  núcleos interaccionando entre sí. Es un sistema lo suficientemente general como para estudiar los fenómenos magnéticos de carácter cuántico de la materia. Un sistema como éste trae consigo ya algunas aproximaciones, por ejemplo, se está hablando de núcleos, a pesar de que éstos pueden estar contruidos por neutrones y protones. Pero los mecanismos de éstos y cómo se ensamblan, no tienen influencia suficiente relevante para ser considerados en nuestro sistema de interés.

En esta subsección sólo se considerará los aspectos referentes al Hamiltoniano del sistema. Para la construcción de éste la energía cinética del Hamiltoniano consistirá en la suma de las energías cinéticas de cada una de las partículas.

Para ello se deben conocer las masas de estas partículas. Para los electrones se tiene que su masa es  $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$  kg y para los núcleos si se considera isótopos basales, se tiene que para el  $k$  - ésimo núcleo su masa es  $m_{nuc} = Z_k(m_p + m_n)$ , donde  $Z_k$  es el número másico en el que  $m_p = 1.672 \times 10^{-27}$  kg y  $m_n = 1.674 \times 10^{-27}$  kg son las masas del protón y del neutrón respectivamente. Por practicidad se separa la energía cinética en la suma de dos términos, correspondientes a electrones y núcleos  $\hat{K} = \hat{K}_e + \hat{K}_{nuc}$ .

Estas partículas tienen carga eléctrica no nula, para los electrones es de  $e = -1.6 \times 10^{-19}$  C, y en los núcleos será igual a  $Z_k e$ , para el  $k$  - ésimo núcleo. Por lo cual, las interacciones estarán dadas por los potenciales de Columb. Donde la permitividad del vacío es  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$   $e^2 eV^{-1} m^{-1}$ . Aquí se usará la notación  $|\mathbf{r}_{ab}|$ , para indicar la distancia del vector de origen  $b$  y extremo  $a$ :

$$\hat{V}_{ab} = \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ab}|} \quad (2.14)$$

El potencial del sistema será la suma de todos los potenciales para la interacción de cada par posible de partículas. De forma semejante a lo que se hizo para la energía cinética se separará el potencial en interacciones electrón-núcleo  $V_{eN}$ , electrón-electrón  $V_{ee}$  y finalmente núcleo-núcleo  $V_{nn}$ . Bajo estas consideraciones, el Hamiltoniano de nuestro sistema es el siguiente:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{k=1}^M \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ik}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij}|} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{kl}|}$$

Aquí los índices  $i$  y  $j$  corresponden a las posiciones de los electrones, mientras que los índices  $k$  y  $l$  a las de los núcleos.

La expresión de este Hamiltoniano se puede simplificar si se aplica la aproximación de Born-Oppenheimer, que se basa en el hecho físico de que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones. Esto implica que se moverán bastante lento comparado con los electrones, permitiendo aproximar que la sumas de los términos de la energía cinética de los núcleos sean cero y además que el término de interacción núcleo-núcleo sea una constante.

$$\hat{H}_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} \quad (2.15)$$

Así pues la energía total del sistema será la energía de la interacción núcleo-núcleo más la suma de la energía que se calcule para el Hamiltoniano electrónico.  $E = E_{elec} + E_{nuc}$ . En lo que resta del texto, se utilizará  $E$  para referirse a la energía de las interacciones electrónicas y el término de la interacción electrón-núcleo se considerará como un potencial externo  $V_{eN} = V_{ext}$ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ik}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij}|} \quad (2.16)$$

## 2.3. Teoría del funcional de densidad (DFT)

En esta sección se desarrollarán las ideas básicas de una poderosa herramienta que permite afrontar el problema planteado en la sección anterior.

### 2.3.1. Densidad de carga

En mecánica cuántica, la función de onda es usualmente la variable principal, puesto que define el estado del sistema, sin embargo, es una cantidad muy complicada de manejar matemáticamente, pues para muchas partículas se tiene una gran cantidad de variables. Las complicaciones no sólo se quedan en la manipulación matemática, puesto que no es posible medir directamente la función de onda. Por eso la teoría del funcional de densidad (DFT) toma como variable principal a la densidad electrónica que está definida por la siguiente expresión:

$$n(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi|^2 d\omega_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (2.17)$$

Ésta determina la probabilidad de encontrar al "electrón 1" con espín arbitrario y en una posición concreta, dentro de un volumen  $d\mathbf{r}_1$  en presencia de los otros  $N - 1$  electrones restantes con posiciones sin especificar. Se advierte que aunque se haya usado la etiqueta "electrón 1", estos

objetos son indistinguibles, por lo tanto la expresión (2.17) es tan general que funciona para cualquier electrón arbitrario dentro del sistema.

Para hacer concisa la interpretación física anterior, además se debe de cumplir que  $n(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0$  y  $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ , estas afirmaciones se traducen como: ser una función que al crecer enormemente el valor de  $\mathbf{r}$ , ésta tiende a cero y debe contener a todos los  $N$  electrones al integrar en todo el espacio. Dichas afirmaciones, responden a la intuición de que una densidad electrónica debe contener exactamente a todos los electrones, y que deben estar concentrados en una región.

Se ha conseguido pasar de una expresión de  $3N$  variables a una función que depende de sólo de tres coordenadas espaciales. Desde luego, esto mejora la interpretación de lo que ocurre físicamente y además la DFT reduce el costo computacional.

### 2.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn enunciaron dos teoremas con respecto a cuál es la relación de la densidad electrónica y el potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ , para el sistema de interés en este texto es el siguiente:

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ik}|} \quad (2.18)$$

El primer teorema de Hohenberg-Kohn establece que para un  $V_{ext}$ , existe una y solo una densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ . La demostración de este hecho surge de que si se supone que dos potenciales externos pueden dar lugar a la misma densidad electrónica, eso conduce inevitablemente a que el Hamiltoniano tenga dos estados fundamentales (de menor energía) diferentes, y como es imposible que haya dos energías que sean al mismo tiempo las menores de todas, se concluye que el potencial exterior y la densidad electrónica están relacionadas uno a uno.

En el argumento anterior se mencionó a la energía del estado fundamental. Magnitud que tiene carácter aditivo, por lo que se puede expresarla de la siguiente forma:

$$E_0[n] = T[n] + E_{ee}[n] + E_{Ne}[n] \quad (2.19)$$

Este objeto matemático es un funcional, es muy parecido a una función pero su argumento son funciones y devuelve números. El término  $T$  es la energía cinética, y los dos restantes son las energías de las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo. En el funcional se conoce la forma explícita de  $E_{eN}[n]$ , la cual es:

$$\int \sum_{k=1}^M n(\mathbf{r}) \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

El segundo teorema establece que, (2.19) devuelve su valor mínimo cuando toma como entrada la función que define la densidad electrónica correcta. Este teorema en realidad es consecuencia del principio variacional en mecánica cuántica.

Una observación interesante, es que el primer teorema estableció que la densidad electrónica es diferente según sea el potencial externo y el único término que depende de ésta es el tercero de (2.20). Eso da como resultado que los dos primeros términos  $T[n] + E_{ee}[n]$  son universalmente válidos. Implica que independientemente si se trata de un átomo o de una molécula de ADN, la expresión de éste es el mismo siempre. Son tan importantes estos términos que su suma usualmente se denota como  $F[n] = T[n] + V_{ee}[n]$ , y recibe el nombre de Funcional de Hohenberg y Kohn. Sin embargo, no se conoce cuál es la forma exacta.

Existe otro inconveniente importante, ¿exactamente cómo se resuelve un funcional? es decir no parece claro cómo encontrar  $n$  incluso si sabe la forma exacta de  $F[n]$ . Muy parecido a encontrar mínimos en cálculo diferencial de varias variables, para la energía se derivar con respecto a la densidad electrónica e igualar a cero.

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0 \quad (2.21)$$

Una derivada de esta forma se le conoce como derivada funcional, a diferencia del cálculo ordinario, no existen tablas de fórmulas para obtener expresiones explícitas.

### 2.3.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

Parece desalentador que la DFT no proporcione expresiones exactas para resolver problemas reales, sin embargo un año después Kohn y Sham encontraron una forma de aproximar el funcional universal  $F[n]$ . Convirtiendo a la DFT en algo más que una curiosidad teórica, sino en una herramienta potente para resolver problemas de muchos cuerpos en mecánica cuántica.

#### Funcional para electrones libres

La idea detrás es tomar como referencia al sistema en el que las interacciones electrón-electrón serán eliminadas:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (2.22)$$

Se define pues el operador  $\hat{H}_s$ , como aquel que no contiene el término (2.22). Además para este modelo, se exige que la función de onda sea un determinante de Slater y los orbitales cumplan  $\int \chi_i^* \chi_j d\mathbf{x} = \delta_{ij}$ , en otras palabras serán orbitales-espín ortonormales.

Esto llevará a la formulación del siguiente funcional:

$$\delta \left( \sum_{i=1}^N \int \chi_i^* \hat{H}_s \chi_j d\mathbf{x} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left( \int \chi_i^* \chi_j d\mathbf{x} - \delta_{ij} \right) \right) = 0 \quad (2.23)$$

Se ha hecho uso de los multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_{ij}$ . Para evaluar la derivada funcional se tiene que proceder de forma semejante para aplicar la definición de derivada por incrementos  $x + \Delta x$ , pero en este caso éstos serán incrementos en las funciones  $\chi_i + \delta\chi_i$ .

De este conjunto de ecuaciones se encuentran expresiones explícitas para la energía cinética y la densidad electrónica en términos de los orbitales-espín:

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \int \chi_i(\mathbf{x}) \chi_i(\mathbf{x}) d\omega \quad (2.24)$$

### Construcción del funcional con interacciones electrón-electrón

La energía cinética se construirá de la siguiente forma:  $T[n] = \Delta T[n] + T_s[n]$ , que expresa a la energía cinética, donde  $\Delta T[n]$ , es la diferencia que expresa la corrección necesaria que hay que hacer a  $T_s[n]$ , para ser la energía cinética correcta  $T[n]$ . Una ventaja de esta reformulación, es que el término  $T_s[n]$  sí es conocido porque se obtiene de (??).

$$T_s = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Algo semejante para la energía de las interacciones entre electrón-electrón. Uno de los términos  $J[n]$  también es conocido y se le conoce como interacciones clásicas y se obtiene haciendo uso de un método llamado Hartre-Fock.

$$J[n] = \int \int \frac{n(\mathbf{r}_a)n(\mathbf{r}_b)}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_{ab}|} d\mathbf{r}_a d\mathbf{r}_b \quad (2.26)$$

El término que no conocido que corrige a el potencial verdadero  $V[n]$ , se denota como  $V^{NoClasico}[n]$ . Por lo cual se escribe el funcional de universal de la siguiente forma:

$$F[n] = T[n] + V[n] = \Delta T[n] + T_s[n] + V^{NoClass}[n] + J[n] \quad (2.27)$$

Por practicidad se agrupa todos los términos desconocidos y es llamado funcional de intercambio-correlación  $E_{xc}[n]$ . Por lo cual el funcional universal de Khon-Sham se escribe como:

$$F_{KS}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.28)$$

El funcional de todo el sistema, que toma en cuenta las interacciones exteriores, se escribe

de la siguiente forma:

$$E_{KS}[n] = F_{KS}[n] + E_{Ne}[n] \quad (2.29)$$

Éste, a diferencia del funcional original, sí se puede encontrar a partir de un conjunto de ecuaciones separables al aplicar el método de los multiplicadores de Lagrange y diagonalizar éstos al encontrar una base de orbitales-espín ortonormal. El resultado son las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\epsilon_i \chi_i(\mathbf{r}, \omega) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \chi_i(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.30)$$

Donde el potencial efectivo es:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\mathbf{r}] - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_{ik}|} \quad (2.31)$$

El gran logro de estas ecuaciones, es separar el sistema complicado de la ecuación de Schrödinger para encontrar una función de onda, al de encontrar  $N$  orbitales-espín en el que sus potenciales no están acoplados.

### 2.3.4. Ciclos auto-consistentes (SC)

Las ecuaciones de Kohn-Sham (2.33) se diferencian de la ecuación de Schrödinger (2.9) en un hecho bastante peculiar. Para encontrar  $\{\chi_i(\mathbf{x})\}$ , pero en el operador se tiene el término  $\int \frac{n(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ . El cual contiene a  $n(\mathbf{r})$ , y según su definición, ésta magnitud es una suma de los orbitales-espín. Por lo cual, antes de poder encontrar a los orbitales-espín, se debe construir las ecuaciones de Kohn-Sham, pero para hacerlo es necesario obtener la densidad electrónica. La manera en la que se sale de este círculo, consiste en en hacer uso de los ciclos auto-consistentes (SC). Se parte de un conjunto de orbitales de prueba  $\{\chi_i^0(\mathbf{x})\}$ , que permitirá construir a su vez una densidad electrónica de prueba:

$$n^0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int \chi_i^0(\mathbf{x}) \chi_i^0(\mathbf{x}) d\omega \quad (2.32)$$

Con ella se construyen las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\epsilon_i \chi_i^1(\mathbf{x}) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \int \frac{n^0(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\mathbf{r}] - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_{ik}|} \right] \chi_i^1(\mathbf{x}) \quad (2.33)$$

Esto proporcionará un nuevo conjunto de orbitales-espín  $\{\chi_i^1(\mathbf{x})\}$ , que está más próximo a ser el que proporcione la energía  $E^1$  verdadera del sistema. Se repite el ciclo, al construir un nuevo sistema de ecuaciones y así sucesivamente se llegará un punto en el que  $E^p = E^{p+1}$ , para un  $p - \text{esimo}$  ciclo. Cuando ocurra esto se habrá llegado a la convergencia.

### 2.3.5. Aproximaciones para el funcional de intercambio-correlación

El funcional de intercambio-correlación  $E_{xc}$  no se conoce y por consecuencia tampoco el potencial de intercambio-correlación  $V_{xc}$ , en las ecuaciones de Kohn-Sham que se relacionan de la siguiente forma:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.34)$$

Si se conociera, se podría encontrar el funcional  $F[n]$ , valido para todo sistema conformado por electrones y núcleos. Se sabe que este funcional debe existir, por los teoremas de Hohenberg-Kohn.

En la práctica se hace uso de funcionales aproximados que dan buenos resultados. Por ejemplo, se hace uso de un sistema de gas de electrones, con densidad de carga homogénea. A partir de éste se construyó diferentes aproximaciones que dependiendo de el sistema a tratar, pueden arrojar resultados más precisos.

#### Aproximación local de densidad (LDA)

Esta aproximación recibe el adjetivo de local puesto que sólo toma la información de cada uno de los puntos a evaluar, sin tomar en cuenta su entorno; por lo tanto el potencial de intercambio-corelación está dado por:

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

El funcional de intercambio-correlación se escribe como:

$$E_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

Dentro de este funcional se encuentra la función  $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ , que se obtiene de resolver las ecuaciones de Hartree para el caso de una gas de electrones, el cual se define como un modelo en el que la carga está homogéneamente distribuida en toda la región de interés:

$$n(\mathbf{r}) = n = \frac{N}{V} \quad (2.37)$$

Donde  $N$  es el número de electrones y  $V$  el volumen en cuestión. También se puede hacer que este gas de electrones sea del tipo de electrones no interactuantes, pudiéndose resolver analíticamente.

La aproximación LDA es por lo tanto, la aplicación en la que cada elemento  $d\mathbf{r}$ , es aproximado a una  $n(\mathbf{r})$ , particular del gas de electrones [5].

### Aproximaciones de gradiente generalizado (GGA)

Las aproximaciones de este tipo no sólo toman en cuenta la información de cada uno de los puntos, sino también sus derivadas, es decir su gradiente:

$$E_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

No existe una sola forma de construir una generalización de este tipo, debido a que no se ha dado una forma explícita de  $f$  a diferencia de la aproximación LDA que sí es única. En particular la parametrización que se usará en este trabajo es la encontrada por Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [6].

## 2.4. Sólido cristalino

En esta sección se tratarán las ideas fundamentales de los sólidos cristalinos. El principal objetivo de esta sección es dejar en claro términos relacionados con la estructura cristalina de un material, las funciones base expandidas en ondas planas y las estructura de bandas.

### 2.4.1. Red directa

Los sólidos cristalinos son materiales que en su estructura tienen características periódicas en sus átomos o moléculas.

La principal característica de estos materiales es que se les asocia una red de Bravais. Una red de este tipo tiene la propiedad de ser simétrica ante traslaciones. Una red de este tipo, es desde luego, ordenada, pero no toda red ordenada es necesariamente una red de Bravais como se puede ver en la Figura 2.1. En estas redes pueden existir otro tipo de simetrías importantes, como de rotación, reflexión etc.

A una red se le puede asignar una base de vectores  $\{\mathbf{a}_i\}$ , (y por ser una base se exige que sean linealmente independientes) que la describa, tales que  $\forall n_i \in \mathbb{Z}$ , de esta manera se cumple

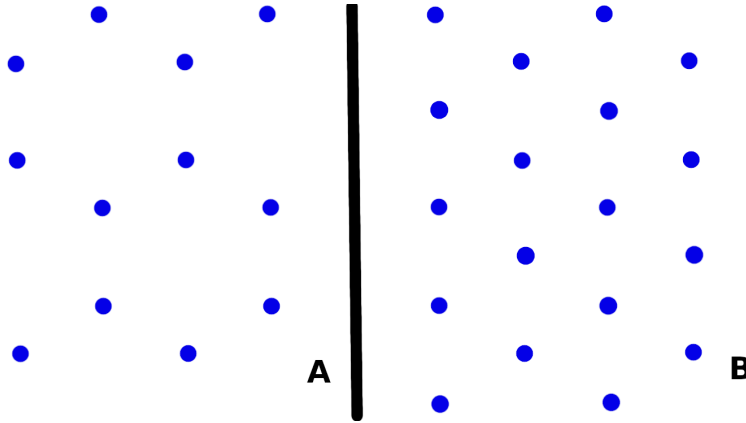


Figura 2.1: Redes de puntos. A red ordenada de puntos y B puntos ordenados de puntos que forman una red cristalina.

que el vector (2.39) es invariante ante traslaciones.

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \tag{2.39}$$

### 2.4.2. Celdas Unidad

Los puntos de la red no coinciden necesariamente con las posiciones de los átomos, pero las redes siguen dando información sobre la simetría traslacional de la red cristalina. Para ello se define un concepto bastante útil, el de celda. Es una región de la red que tiene la simetría de la red de puntos. Pueden interpretarse como volúmenes que al trasladarse rígidamente, llenan todo el espacio sin solapamientos ni huecos. En la Figura 2.2 se observa una serie de ejemplos de celdas. En la Figura 2.2 A, C y D son celdas unidad, porque al aplicar traslaciones rígidamente, se

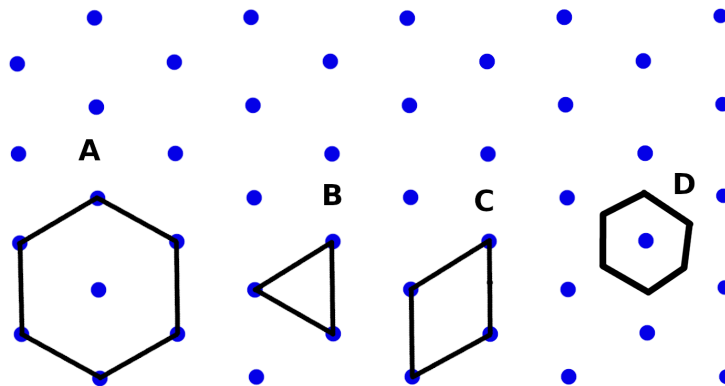


Figura 2.2: Celdas y no celdas en redes de Bravais.

puede llenar todo el espacio de la red. No ocurre lo mismo para B, porque al hacer una traslación

hacía la derecha en el que no haya solapamiento, dejará huecos. A pesar de que a primera vista B pareciera ser la una celda unidad, incluso la más simple, no lo es en absoluto. Nótese que una celda no necesariamente sus vértices tienen que coincidir con los puntos de la red, como es en el caso de D. A una red de éste tipo que sólo contiene un punto de la red se le conoce como celda primitiva. Existe una celda primitiva excepcionalmente importante para la física, llamada celda de Wigner-Seitz. Para construir este tipo de celda se trazan, a partir de un punto arbitrario, los planos mediatrices de los segmentos que unen este punto con los puntos que son sus primeros vecinos. Las intersecciones de los planos mediatriz generan un poliedro, éste define la celda de Wigner-Seitz. La interpretación geométrica de esta región en la red, es la de una celda que está más próxima a cualquiera de sus punto vecinos como se aprecia en la Figura [2.3](#).

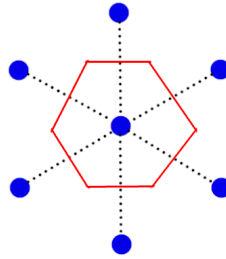


Figura 2.3: Celda de Wigner-Seitz

### 2.4.3. Red recíproca

Para una red de este tipo, se hace a menudo uso de una red asociada a ésta conocida como red recíproca. La justificación de la necesidad de una red de este tipo, es la siguiente. Se tiene una función que tenga la periodicidad de la red:

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (2.40)$$

Se sabe que una función periódica admite siempre un desarrollo como una serie de Fourier en su forma compleja, de la siguiente forma:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{f}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.41)$$

Donde los componentes  $\tilde{f}$ , se calculan de la forma usual integrando sobre la celda en la red real denotado como  $\Omega$ :

$$\tilde{f}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.42)$$

El conjunto de vectores  $\{\mathbf{G}\}$ , debe cumplir con:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{T} = 2\pi \quad (2.43)$$

para exigir que se cumpla la condición (2.39). Esto sólo puede ser posible de manera general si los vectores  $\{\mathbf{G}\}$ , se expresan de la siguiente forma:

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{b}_i \quad (2.44)$$

Donde  $\forall m_i \in \mathbb{Z}$  y

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.45)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.46)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.47)$$

En el que se verifica que dichas relaciones entre bases cumplen con:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.48)$$

Para la red recíproca también es útil definir regiones, como se hizo con las celdas unitarias. Una de gran importancia es la primera zona de Brillouin. Que se define como la región generada en el espacio recíproco, debido a calcularla en la celda de Wigner-Seitz [7].

#### 2.4.4. Teorema de Bloch

El compuesto con el que se trabajó contiene un gran número de átomos y se trata de un sólido cristalino. Por ellos se hace uso de la periodicidad en la frontera  $\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{A}) = \Psi(\mathbf{r})$ . Donde  $\mathbf{A}$ , tiene como coordenadas los lados de un paralelepípedo  $L_i$ , que corresponde a la frontera del material. Estas condiciones son conocidas como las condiciones de contorno de Born–von Karman.

A su vez se espera que el potencial, tenga la periodicidad del arreglo cristalino, puesto que éste está relacionado con las posiciones en el sistema. Es decir, que si al potencial se le suma un vector de traslación como en (2.39) que tenga la periodicidad de la red cristalina a su argumento, este no cambiará.

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

En otras palabras, se ha confinado el problema a la celda unitaria.

Bloch demostró que la función que cumple con, (2.49) implica que los orbitales se pueden escribir de la siguiente forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.50)$$

Aquí han surgido dos nuevos parámetros  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{G}$ . Ambos son vectores de la red recíproca. Se hace uso de dos parámetros, porque  $\mathbf{k}$ , está contenido en la primera zona de Brillouin. Mientras que  $\mathbf{G}$ , son vectores de traslación en la red recíproca. Por lo cual solamente trabajando con la primera zona de Brillouin se puede construir el resto de la red recíproca trasladando con  $\mathbf{G}$ . El conjunto  $\{\mathbf{k}\}$ , surge de las condiciones de contorno  $\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{A}) = \Psi(\mathbf{r})$ , y la posibilidad de escribir los orbitales como una base de funciones. Por otro lado  $\{\mathbf{G}\}$ , tiene su origen en que el potencial es periódico, y se puede expresar como una serie de Fourier con términos infinitos.

La consecuencia principal de este teorema es que aunque la función de onda no tiene la periodicidad de la red cristalina  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , sí es periódica en la nueva red definida por el conjunto de vectores formados por  $\mathbf{k}$ .

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

Se sigue inmediatamente que la energía cumple lo mismo [8]:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (2.52)$$

### 2.4.5. Estructura de Bandas

Por estar trabajando en un espacio de tres dimensiones, el espacio recíproco también tendrá tres componentes. Esto puede hacer complicado para visualizar, puesto que es no sólo una superficie en el espacio, sino todo un volumen, Por ello solo se escoge una trayectoria en dicho espacio, que incluya regiones de alta simetría. Se está particularmente interesados en la primera zona de Brillouin para un sistema hexagonal.

Como se puede apreciar en la Figura 2.4 sólo se tomará en cuenta la zona irreducible de Brillouin puesto que contiene la información esencial de la primera zona de Brillouin.

Al hacer variar el vector  $\mathbf{k}$ , por este camino, tendrá diferentes energías. Puesto que se está tomando en consideración una gran cantidad de celdas unitarias en el espacio real, es prácticamente como si el vector  $\mathbf{k}$ , variará continuamente. Las energías variarán de manera continua también, haciendo que al graficar  $E(\mathbf{k})$ , se consiga una serie de curvas conocidas como bandas.

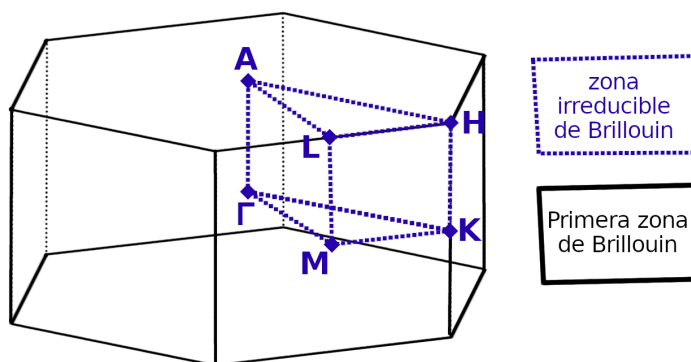


Figura 2.4: Camino y primera zona de Brillouin para un sistema Hexagonal.

Al máximo valor de energía ocupado por los electrones, se le conoce como energía de Fermi. Usualmente se dibuja una recta con este valor constante, y que se asigna como nivel de referencia, conocido como nivel de Fermi.

## 2.5. Ondas planas en DFT

La función de onda en el sistema a tratar es un determinante de Slater donde sus elementos son llamados orbitales. En la sección anterior se llegó a la conclusión que para sistemas periódicos las funciones de onda se pueden representar como sumas de ondas planas. La reconciliación de estos dos resultados, consiste en expresar los orbitales, como sumas de ondas planas:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.53)$$

Donde  $\mathbf{k}$ , es un vector dentro de la primera zona de Brillouin. Ésta es precisamente la definición de función de onda vista en la primera sección. Aunque esta base de funciones aparece naturalmente en problemas periódicos, computacionalmente es muy demandante debido que cerca del núcleo existen singularidades, también los electrones de capas más exteriores (electrones de valencia) son los que mayor contribuyen a las propiedades electrónicas y magnéticas de los sólidos. Existen diferentes acercamientos para resolver este problema, entre ellos pseudopotenciales, es decir potenciales que sólo toman en cuenta los electrones de valencia, métodos que parten el espacio como *Augmented Plane Waves*(APW) o *muffin tin*.

### 2.5.1. Proyector de ondas aumentadas (PAW)

Suele llamarse a la partición del espacio en métodos del tipo *augmented* como el que se muestra en la Figura 2.5, donde  $\mathbf{R}^\alpha$ , son las posiciones de los núcleos y alrededor hay una esfera de radio  $r_c^\alpha$ , llamado a veces espacio *augmented* y el exterior como espacio intersticial. Una vez establecido los dos tipos de regiones, se han planteado diferentes aproximaciones para resolver este problema. El método que se utilizó en este trabajo fue el propuesto por Bloch en 1994 [9] y

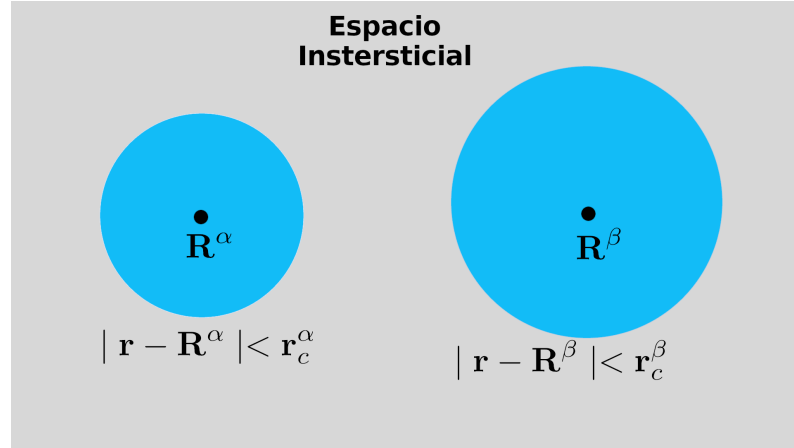


Figura 2.5: Esferas y espacio intersticial.

consiste en crear un nuevo tipo de funciones auxiliares, que notacionalmente se distinguen de las funciones usuales, por el uso de tildes. Ambas están relacionadas por una transformación lineal  $\hat{T}$ .

$$\hat{T}\tilde{\Psi}_n \rightarrow \Psi_{nk} \quad (2.54)$$

La forma explícita de esta transformación es la siguiente:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \tilde{\Psi}_{nk}(\mathbf{r}) + \sum_a \sum_b (\psi_a^b - \tilde{\psi}_a^b) \tilde{p}_a^{b*} \tilde{\Psi}_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

Donde  $\tilde{p}_a^{b*}$ , reciben el nombre de funciones proyección. En el espacio intersticial, es decir fuera de las esferas, esta función será tal que  $\psi_i$  y  $\tilde{\psi}_i$  sean iguales. Implicando inmediatamente que  $\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \tilde{\Psi}_{nk}(\mathbf{r})$ , cuando  $r > r_c^\alpha$ .

Haciendo uso de las ondas planas se escribe la proyección de  $\tilde{\Psi}$  con  $\Omega$  el volumen en el espacio recíproco de la siguiente forma:

$$\tilde{\Psi}_{nk} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{nk} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.56)$$

## 2.6. Momento magnético

El origen del espín está íntimamente relacionado con la relatividad especial, para un desarrollo natural del surgimiento de esta magnitud se tendría que abordar desde una perspectiva de la mecánica cuántica relativista y en particular, tratar con la ecuación de Dirac. No obstante, se pueden aplicar correcciones relativistas a la mecánica cuántica que dan resultados suficientemente precisos.

### 2.6.1. Densidad de magnetización

El tratamiento del espín que se ha llevado hasta ahora, sólo ha contemplado el caso particular en el que existe el mismo número de partículas con espín  $\alpha$  como  $\beta$  y siempre alineados en la misma dirección.

Una generalización de esto tiene repercusiones importantes, debido a que afecta a nuestra magnitud principal, la densidad electrónica. Esta generalización debe permitir representar la magnitud del espín en cualquier dirección.

Primero se escribe la densidad de carga, en su forma más general:

$$\rho(\mathbf{r}, \omega, \omega') = \sum_i^N \chi_i(\mathbf{r}, \omega) \chi_i(\mathbf{r}, \omega') \quad \omega', \omega = (\alpha), (\beta)$$

Esto hace que se tenga en cuenta orbitales con diferente espín multiplicados entre sí. Esta expresión también puede reescribirse en forma matricial como:

$$\rho(\mathbf{r}, \omega, \omega') = \frac{n(\mathbf{r})}{2} \mathbb{I} + \frac{m(\mathbf{r})}{2} \cdot \vec{\sigma} \quad (2.57)$$

Donde se ha separado en dos términos, la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  con la que se había trabajado hasta ahora en lo largo del texto.

$$n(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{i=1}^N |\chi(\mathbf{r}, \omega)|^2 \quad \omega = (\alpha), (\beta) \quad (2.58)$$

Además una nueva magnitud  $m(\mathbf{r})$ , la densidad de magnetización. Esta fórmula tiene por términos matrices  $2 \times 2$ . Por ello  $\mathbb{I}$ , es la matriz identidad para dicho espacio matricial y por otro lado el vector  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ , está realizando un producto punto con la densidad de magnetización. Los elementos del vector  $\vec{\sigma}$ , son conocidos como matrices de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

Se hace uso de estas matrices debido a que existe una relación con las direcciones en el espacio.

### Cambios de las interacciones correlación-intercambio debidas al magnetismo

En 1972 Barthy y Hedin [10] propusieron una generalización de los teoremas de Hoberg Kohn para sistemas con espín. Estos cambios llevan a modificaciones en los términos del funcional de energía, precisamente en el término de correlación-intercambio y el de campo externo. Por otro lado, el término de energía cinética y de Hartree, mantienen la misma forma.

Los cambios en el funcional de energía, a su vez traen consigo cambios en las ecuaciones de Khon-Sham. Haciendo que la forma escalar de ésta sea la siguiente:

$$\epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}) = \left( \left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{\omega} \int \frac{\rho(\mathbf{r}', \omega)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \right] \mathbb{I} + V_{ext} \mathbb{I} + W_{xc}(\mathbf{r}) \right) \chi_i(\mathbf{x}) \quad (2.60)$$

Donde se ha agregado un nuevo término, de igual forma con la densidad de carga fue necesario sumarle un término debido a las nuevas interacciones de espín. Para el potencial de correlación intercambio se ha separado en una suma:

$$W_{xc}(\mathbf{r}) = V_{xc}(\mathbf{r}) \mathbb{I} - \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \vec{\sigma} \quad (2.61)$$

El término  $V_{xc}(\mathbf{r})$  sigue siendo el potencial que se determina por medio de las aproximaciones LDA o GGA. El término restante es el que surge del espín y está en unidades de magnetores de Bornh  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ .

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \vec{\sigma} = \mu_B \sum_{\alpha} \frac{\delta E_{xc}}{\delta m_{\alpha}} \sigma_{\alpha} \quad (2.62)$$

En términos de estas ecuaciones se puede definir la densidad de magnetización como:

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = -\mu_B \sum_{i,j} \chi_i(\mathbf{r}, \alpha) \chi_j(\mathbf{r}, \beta) \quad (2.63)$$

Esta cantidad así definida es de suma importancia, ya que en la práctica  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ , sólo se calcula en una vecindad alrededor del núcleo. Esto permite hablar de que esta cantidad está asociada a

cada uno de los átomos, y a cada uno de éstos definirle una dirección de la siguiente forma:

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = M_\nu \hat{\mathbf{e}}_\nu \quad (2.64)$$

Donde  $\hat{\mathbf{e}}_\nu$ , es un vector unitario que apunta en la dirección del espín para el átomo  $\nu$  y  $M_\nu$  es su magnitud en unidades de  $\mu_B$ .

### Repercusiones del acoplamiento espín órbita

Hasta el momento las interacciones debido al magnetismo se han agregado de manera independiente, es decir los efectos debidos al espín como propiedad intrínseca del electrón y también existen los efectos debido a los electrones orbitando el núcleo. Estos efectos interactuando entre sí, generan el *Spin-Orbit Coupling* (SOC):

$$\hat{H}_{soc} = \frac{\hbar^2}{4im_e^2c_2} \vec{\sigma} \cdot (\nabla V_{ext} \times \nabla) \quad (2.65)$$

Usualmente este efecto se puede despreciar, debido a que tiene efectos ligeros en las energías. Además, agregar este efecto a los cálculos incrementa el tiempo de procesamiento de éstos. Para este trabajo serán considerados por dos motivos. El primero es que al hacer cálculos con SOC las diferentes configuraciones de direcciones de los momentos magnéticos tendrán diferentes energías (pequeñas) pero que permiten discriminar las direcciones correctas. El segundo motivo es porque la estructura de bandas sufre pequeños cambios, pero con implicaciones profundas. Al usar SOC las bandas se abren debido al efecto Bychkov-Rashba [11], lo cual es imprescindible para encontrar los efectos topológicos. Esas aberturas permiten detectar arcos de Weyl [12], que corresponden a proyecciones de los nodos de Weyl.

# Capítulo 3

## Antecedentes

En este capítulo se expondrá el estado del arte de los materiales con ordenamiento kágome y en particular el compuesto  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en fase hexagonal. Para ello se discutirá qué es el ordenamiento tipo kágome y las consecuencias de este ordenamiento en los materiales, y concretamente estas consecuencias en el compuesto  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en fase hexagonal.

### 3.1. Magnetismo en Materiales

La naturaleza magnética de los materiales emerge del momento magnético originado por los electrones en los átomos, la suma de estos es una de las propiedades que dicta las diferentes manifestaciones macroscópicas magnéticas de estos materiales y por lo cual, es con base en esta propiedad que pueden clasificar [13]. Existen diferentes formas de alinear los momentos magnéticos (Figura 3.1). Los materiales ferromagnéticos (FM), tienen alineaciones en la misma dirección, y por la característica vectorial del momento magnético da un valor macroscópicamente observable. Los elementos característicos de la tabla periódica que encajan con esta definición son el Fe, Ni y Co. Por otro lado, para los materiales con un orden antiferromagnético (AFM) su suma ha de ser cero. Se puntualiza que estos ordenamientos magnéticos dependen de la temperatura. Para temperaturas arriba de la de Curie en FM y de Néel en AFM, se convierten en materiales paramagnéticos, en los cuales el ordenamiento se vuelve aleatorio. Al ser aleatorio su suma promedio para un número grande de átomos tiende a cero. Existe además, un último caso posible de ordenamiento, que ocurre cuando la suma no es cero, pero sí están ordenados en la misma dirección, a estos se les llama ferrimagnéticos [14].

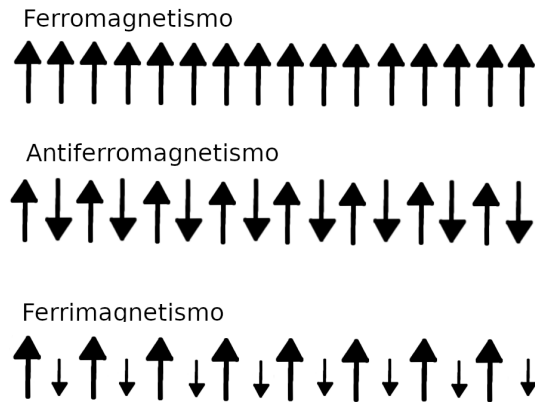


Figura 3.1: Distintos órdenes magnéticos. Ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos.

### Antiferromagnéticos no-colineales

La condición de un material antiferromagnético es la de una anulación del momento magnético manteniendo. Como se aprecia en la Figura 3.2 es sencillo hacer cumplir esta restricción en una red en la que los momentos magnéticos están alineados sobre una cuadrícula. Se sabe que la naturaleza sigue una regla, los sistemas físicos buscan tener una configuración tal que minimice su energía. Una alineación en la que dado un espín, sus vecinos tienen una dirección opuesta, reduce la energía del sistema.

Una pregunta natural que puede surgir es ¿qué ocurrirá si las filas se desfazan? Ahora la situación no es tan sencilla. Se impone que dos momentos magnéticos estén apareados, sin embargo, habrá siempre vecinos que no lo estén. Por lo cual, hacer una anulación por pares no resulta posible, pero si se abre la posibilidad a hacerlo por ternas, se puede generar una anulación perfecta. Este fenómeno es conocido como frustración geométrica [15, 16, 17].

Existen diferentes redes que generan frustración geométrica, por ejemplo la estructura de panal de abejas [18] y tipo kágame [19] como se muestra en la Figura 3.3.

Los materiales magnéticos con estas configuraciones han atraído la atención de la comunidad científica por sus potenciales aplicaciones prácticas como dispositivos de almacenamiento [20, 21, 22, 23] y como materiales para estudiar fenómenos de la materia como su carácter topológico en su estructura de bandas [24, 25, 26] del cual se hablará con más detenimiento en las siguientes secciones.

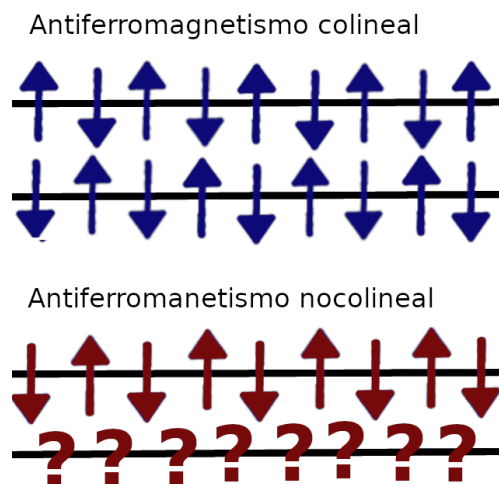


Figura 3.2: Antiferromagnetismo colineal y antiferromagnetismo con una frustración geométrica que produce un ordenamiento no colineal.

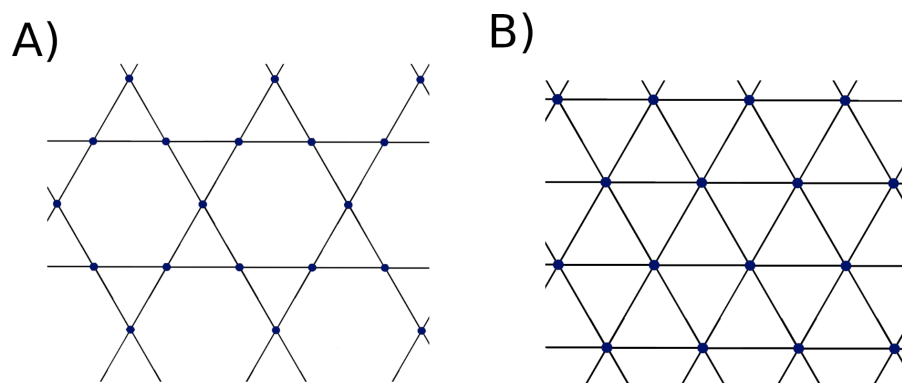


Figura 3.3: Diferentes tipos de frustración geométrica. A) Red tipo kágome. B) Red de panal de abejas.

### 3.2. Propiedades del compuesto $\text{Mn}_3\text{Ge}$ en fase hexagonal

En esta sección se abordarán los resultados más relevantes del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en fase hexagonal para la realización de esta investigación. Con el propósito de poner en contexto el desarrollo que ha tenido el compuesto y también porque los datos de estas investigaciones sirven como punto de partida para los cálculos DFT.

### 3.2.1. Propiedades estructurales

El  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  se puede encontrar en tres fases cristalinas distintas: hexagonal, tetragonal y cúbica [27, 28]. Éstas tienen propiedades magnéticas diferentes. La fase hexagonal es un material kágome antiferromagnético [29], mientras que la tetragonal es un material ferrimagnético [30]. Por lo que para este trabajo, sólo se tomarán como base trabajos previos con la fase hexagonal.

Sin embargo, la estructura del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  y ordenamiento magnético es muy similar a la del  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  y el  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  ambos en fase hexagonal [31, 32, 33] y por ello comparten muchas similitudes en cuanto a propiedades magnéticas y como material topológico. Por lo tanto, resultados reportados en estos materiales pueden ser parecidos al del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ .

Para la DFT es necesario dar como valores de entrada los datos estructurales del material a modelar, esto incluye, parámetros de red y posiciones atómicas de los elementos. Para el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  experimentalmente se tienen reportados parámetros de red  $a = 5.665 \text{ \AA}$  y  $c = 4.531 \text{ \AA}$  y posiciones atómicas en los sitios de Whyckoff  $6h$  para los Mn y  $2c$  para los Ge [34].

### 3.2.2. Propiedades magnéticas del $\text{Mn}_3\text{Ge}$

Las propiedades magnéticas también son datos de entrada en los cálculos DFT, éstos en el transcurso de los ciclos SC podrían diferir con respecto a los datos experimentales, debido a que los cálculos teóricos son una aproximación. Por esta razón, ingresar datos experimentales de entrada al DFT son siempre un buen punto de partida que disminuye el tiempo de convergencia.

Experimentalmente, ha sido posible caracterizar su configuración antiferromagnética por medio de difracción de neutrones [35] y se han reportado momentos magnéticos por cada Mn con un valor de aproximadamente  $3\mu_B$  y con una temperatura de Néel de  $390^\circ\text{K}$  [36]. Existe además una pequeña contribución ferromagnética perpendicular al plano basal.

Las redes kágome se encuentran contenidas en los planos  $c$  y  $c/2$  y lo mismo ocurre para los momentos magnéticos, y estos al pertenecer a una estructura antiferromagnética también crean triángulos. Para los cuales, entre capas existe un desfase de la posición de estos triángulos pero manteniendo el mismo orden magnético, es decir sólo, se necesitan conocer las direcciones de los momentos magnéticos de tres átomos en uno de los triángulos, y por simetría, son las mismas que las de las capas adyacentes.

Los momentos magnéticos pueden estar ordenados de varias formas, sin embargo la mostrada en la Figura 3.4 resulta la más estable para el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  [34].

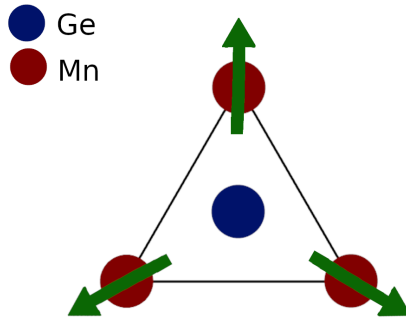


Figura 3.4: Configuración electrónica de espines del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  más estable.

### 3.2.3. Propiedades como material topológicos

El  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en años recientes ha sido un material que ha llamado la atención de la comunidad científica por ser un semi-metal de Weyl [37, 38, 29]. Este es un tipo de material topológico.

Uno de los fenómenos destacables que se han observado en el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  debido a sus propiedades topológicas es el efecto anómalo Hall [39, 40, 41] (con las posibles aplicaciones tecnológicas del material) [42, 43]. Al igual que el efecto Hall clásico, consiste en aplicar un campo magnético externo para generar un potencial eléctrico en el material. Usualmente, el efecto anómalo Hall es mucho más intenso que su versión clásica y no tiene como origen ser una aplicación directa de la fuerza Lorentz. Aún no existe un acuerdo completo sobre el origen en de éste en algunos materiales, especialmente cuando estos son AFM. Este fenómeno tiene potenciales aplicaciones en la fabricación de sensores [44].

El efecto anómalo Nerst es otro fenómeno observado en el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  cuyo origen es topológico [40, 45, 33, 45]. Este fenómeno consiste en la aparición de un campo eléctrico al aplicar un campo magnético exterior junto con un gradiente de temperatura. Igualmente con el efecto anómalo Hall, no se tiene en claro el surgimiento de este fenómeno en materiales AFM. Este efecto tiene potenciales aplicaciones para la generación de energía eléctrica con calor residual [40].

Ambos efectos, además de generar interés científico por el surgimiento de estos en materiales AFM, también presentan ventajas tecnológicas con respecto a los FM, puesto que estos últimos son sensibles al ruido de campos magnéticos exteriores, desventaja que no tienen los materiales AFM. Se han planteado dispositivos de almacenamiento con el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  [43, 41].

El origen de estos fenómenos como material topológico sugieren la existencias de cruces en su estructura de bandas, conocidos como puntos de Weyl. La forma de estas bandas cambia dependiendo la fase del material como se ha demostrado por medio de investigaciones teóricas [46]. También se ha encontrado que la dirección de los momentos magnéticos en la estructura kágome influye en la estructura de bandas [47]. Paralelamente los materiales  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  y  $\text{Mn}_3\text{Ga}$

con una estructura magnética kágame, también presentan propiedades topológicas semejantes [31, 32, 31]. Sin embargo, no existen trabajos reportados sobre el cambio de la estructura de bandas en la superficie y por ende cómo afectan la superficie en sus propiedades topológicas.

### 3.2.4. Superficie

Las investigaciones en el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  indican dos fenómenos superficiales destacados: el efecto magnético-óptico de Kerr y el *exchange-bias*. El primero consiste en hacer incidir luz en la superficie de un material magnético, ésta será reflejada con cambios de intensidad o de polarización. En el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  se ha observado en películas sintetizadas con el método de flux [48] con resultados muy favorables al tener un pronunciado efecto magnético-óptico de Kerr. El segundo efecto, la anisotropía de intercambio, es un fenómeno relacionado a la curva de histéresis de un material ferromagnético, esta curva nos dice la capacidad de retención de magnetismo, después de aplicar un campo magnético externo. En la anisotropía de intercambio se desplaza esta curva si se crea un interfase con un material antiferromagnético. Este es un fenómeno con gran impacto en el diseño actual de las memorias *magnetoresistive random-access memory* (MRAM). Experimentalmente se ha realizado una interfase con Cobalto Hierro CoFe como material ferromagnético, y  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  como antiferromagnético [49] en el que se detectó un aumento de diez veces en la intensidad del momento magnético en la superficie con respecto al bulto. Una área de oportunidad para estudiar el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  es que puede ser un sustituto del compuesto  $\text{Mn}_3\text{Ir}$ , un compuesto que también es antiferromagnético no colineal [50] pero con la desventaja que el Iridio es un elemento bastante escaso y muy costoso.

### 3.2.5. Vacancias

Las vacancias en los materiales magnéticos con base en estudios de primeros principios tiene un fuerte impacto en el ordenamiento de los momentos magnéticos. En primera instancia, porque el ordenamiento no colineal es debido a la frustración geométrica, por lo cual la generación de una vacancia en la posición del Mn debería tener efectos en la estructura kágame. Sin embargo, el elemento no magnético también tienen un rol en el ordenamiento de los momentos, como se ha observado en estudios teóricos en el "Manganeso tres Galio" ( $\text{Mn}_3\text{Ga}$ ) [51] donde la generación de una vacancia en el Germanio (elemento que tiene momento magnético cero) cambia el ordenamiento antiparalelo del momento magnético de los Mn.

# Capítulo 4

## Hipótesis y Objetivos

### 4.1. Hipótesis

La generación de vacancias en el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en fase hexagonal en los sitios del Mn rompe el ordenamiento antiferromagnético no colineal de tipo Kágame.

### 4.2. Objetivos

#### 4.2.1. Objetivos generales

1. Modelar la superficie limpia del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  usando el formalismo de la DFT y hacer simulaciones de estabilidad para reproducir los resultados reportados en la literatura.
2. Modelar defectos en el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en la superficie al generar vacancias en las primeras capas para observar los cambios de magnitud y dirección de los momentos magnéticos.

#### 4.2.2. Objetivos específicos

1. Modelar el bulto del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  haciendo uso de la teoría del funcional de densidad, empleando el paquete computacional VASP tomando como punto de partida los datos experimentales reportados en la literatura. Los cuales incluyen: parámetros de red, estructura cristalina, posiciones atómicas y momentos magnéticos.
2. Realizar simulaciones de relajación iónica que implementa la paquetería VASP. Utilizando el criterio de convergencia para las fuerzas entre iones de  $0.026 \text{ eV}/\text{Å}$  para comparar resultados teóricos de la simulación del bulto del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  obtenidos con los resultados ex-

perimentales reportados en la literatura. Estos valores obtenidos posteriores a la relajación no deben diferir en más de un 5 %.

3. Modelar la superficie pristina del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  apilando capas del bulto, hasta que las capas interiores no varíen las distancias interplanares al hacer la relajación iónica. Siempre dejando un espacio vacío de 12 Å para evitar interacciones con celdas adyacentes.
4. Comparar los cambios en los momentos magnéticos tanto en dirección como en magnitud del bulto del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en las diferentes capas de la superficie limpia del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ . Haciendo uso de los resultados para las diferentes magnetizaciones generados por VASP.
5. Modelar cuatro superficies del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  con una vacancia diferente en cada una. Retirando un Mn en la primera y la segunda capa, de igual manera para el Ge. Esto se hace eliminando los elementos correspondientes en el archivo de entrada POSCAR de VASP.
6. Comparar los cinco modelos de superficie (una limpia y cuatro con vacancias) haciendo uso del formalismo de formación de superficie, y comparar el efecto de las vacancias en la magnitud y dirección de los momentos magnéticos.

# Capítulo 5

## Metodología

En este capítulo se expondrán los recursos y materiales utilizados para la realización de los cálculos efectuados para el modelado de las estructuras del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  a estudiar.

### 5.1. Paquete de modelado

Los cálculos fueron realizados usando el paquete computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* mejor conocido como VASP. Este es un paquete, que realiza cálculos mecánico cuánticos de primeros principios haciendo uso de la teoría del funcional de la densidad DFT. Usa conjuntos de funciones base de ondas planas, por ello facilita los cálculos sólidos cristalinos y pseudopotenciales PAW.

### 5.2. Parámetros estructurales

En los cálculos de DFT se debe expresar el potencial externo  $V_{ext}$ , obtenido a partir de las posiciones de los núcleos. Además como se trata de un sólido cristalino, se trabaja únicamente en una celda unitaria. Para ello, es necesaria la red del cristal. El interior de la celda unitaria está constituido por las posiciones de los átomos en sitios de Whyckoff  $6h$  para los Mn y  $2c$  para Ge. Estos sitios provienen de hacer uso de las simetrías del grupo espacial de nuestro material, el cual es el No. 194. El volumen de la celda está determinado por sus parámetros de red  $a = 5.665$  y  $c = 4.531$  [36].

### 5.3. Magnetismo

Como material magnético, éste debe de tener una densidad de magnetización  $m(\mathbf{r})$ , diferente de cero. Un material antiferromagnético no-colineal, no tiene elementos nulos en la matriz que define esta magnitud. Cuando se define la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , se debe especificar también  $m(\mathbf{r})$ . Esto se hace especificando al conjunto  $M_\nu \hat{e}_\nu$ , para cada uno de los  $\nu$  electrones magnéticos dentro de la celda unitaria. Para el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ , sólo los Mn son magnéticos y tienen una  $M_\nu = 2.4 \mu_B$ , para cada uno de ellos. Las direcciones  $\hat{e}_\nu$ , como se discutió en los antecedentes, tienen que formar un triángulo en cada uno de los planos  $c$  y  $c/2$  donde la configuración más estable es la  $E1g(Ag)$  [34].

A su vez se debe tener en consideración la interacción espín-órbita debido a que la orientación de los momentos magnéticos es relevante en los cálculos efectuados, esto se consigue en VASP activando la bandera SOC.

### 5.4. Puntos K

Para los cálculos a nivel DFT el uso de ondas planas, facilita el formalismo, ya que se está haciendo uso de el teorema de Bloch. Cuando se trabaja con el espacio recíproco, a menudo se tienen que calcular integrales que implican integrar sobre la primera zona de Brillouin  $\Omega_{ZB}$ . Se puede hacer uso de una aproximación de la integral:

$$\frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \simeq \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \quad (5.1)$$

Donde los términos  $w_{\mathbf{k}}$ , son los pesos de las sumas que aproximan la integral. Para hacer uso de esta aproximación se necesita encontrar el conjunto de vectores  $\{\mathbf{K}\}$ . La elección de estos puntos tiene importantes repercusiones en la exactitud de los resultados y en el costo computacional.

En este trabajo se hará uso del método propuesto por Monkhorst y Pack. Consiste en hacer una malla paralela a los vectores de la base recíproca  $\mathbf{b}_i$ , que cumplan lo siguiente:

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{b}_i \quad (5.2)$$

Donde  $n_i \in \mathbb{N} : 1 < n_i < N_i$  y los  $N_1, N_2, N_3$ , son números en los naturales, y se ingresan como parámetros de entrada en VASP. Es claro que entre menores sean los valores de  $N_i$  más puntos  $\{\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3}\}$ , y por lo tanto mayores terminos en la sumatoria de la ecuación (5.1).

Para los cálculos en el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en el bulto se encontró que eligiendo  $N_i = 11$ , la energía del sistema converge adecuadamente. En el caso de la superficie, se usó el mallado  $N_1 = 11$ ,  $N_2 = 11$  y  $N_3 = 1$ , debido a que la superficie crece en la dirección  $[0\ 0\ 0\ 1]$ .

## 5.5. Energía de corte

En teoría, la descripción correcta es con una base de infinitos términos, pero de igual manera que con las series de Taylor, se pueden escoger los términos de menor orden y acotar el margen de error, para las ondas planas se delimitan escogiendo una energía de corte como límite, eliminando los términos con energías más altas a las de ese valor de corte.

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}| < E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{G}_{cut}^2 \quad (5.3)$$

Por lo cual la función de onda se simplifica, puesto que ya no se extiende toda la suma para todos los  $\mathbf{G}$ , de la red recíproca.

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \simeq \sum_{|\mathbf{G}+\mathbf{k}| < \mathbf{G}_{cut}} c_{\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (5.4)$$

Para realizar cálculos con resultados confiables pero sin ser computacionalmente costosos, se deben optimizar este parámetro de entrada. Para ello se varía el valor de la energía de corte, hasta que el valor de la energía total calculada no presente fluctuaciones significativas. Para nuestros cálculos se encontró un valor de 670 eV.

## 5.6. Supercelda

Después de optimizar el bulto se debe construir una superficie, para ello se debe crear una celda que modele esto. Se replicaron cinco bicapas del bulto y se dejó un espacio vacío de 12 Å en la celda. La razón de construir la celda primitiva de esta forma es que, el espacio vacío hará que los átomos de la superficie se comporten diferente a los del bulto porque tendrán un número de coordinación menor, mientras que los átomos de las capas interiores deben de tener un comportamiento semejante a la del bulto. Lo expresado en la metodología está plasmado en el diagrama en la Figura [5.1](#).

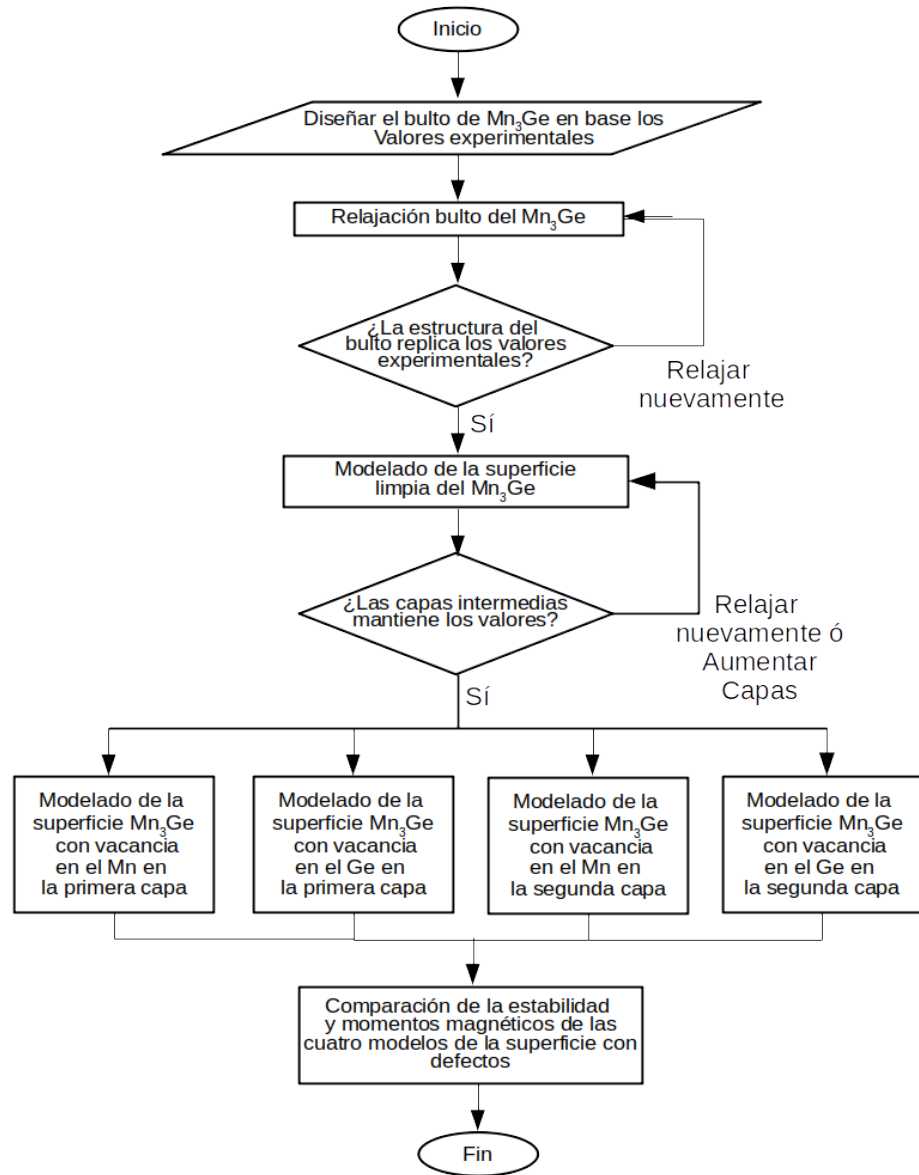


Figura 5.1: Esquema de la metodología a seguir.

# Capítulo 6

## Resultados y Discusiones

En este capítulo se presentarán los diferentes modelos, los cuales incluyen el bulto, la superficie prístina y los cuatro modelos de vacancias. Se discutirán las propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales. Se contrastarán con resultados experimentales previamente recogidos de la literatura académica.

### 6.1. Bulto

En esta sección se presentarán y se discutirán los resultados del modelado del compuesto  $Mn_3Ge$  en fase hexagonal. Se compararán los resultados estructurales del modelado con resultados experimentales. Las propiedades electrónicas y magnéticas serán comparadas con otros trabajos de modelado de DFT.

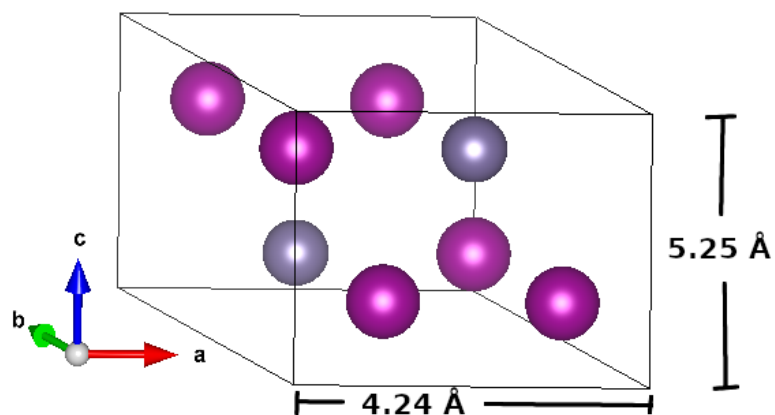
#### 6.1.1. Propiedades estructurales

Los resultados estructurales posterior a la relajación del bulto se encuentran recogidos en la tabla 6.1, estos son comparados con los obtenidos experimentalmente [52].

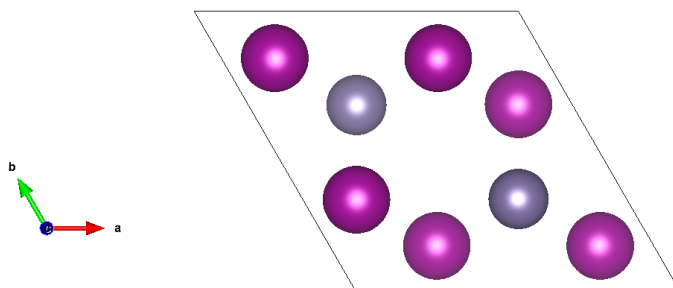
	Cálculos teóricos(Å)	Experimental(Å)	Error %
a=b	5.25	5.33	1.52 %
c	4.24	4.31	1.39 %

Tabla 6.1: Parámetros de red.

Las diferencias son muy poco significativas por lo que concuerdan con los resultados experimentales observados. Las diferentes propiedades estructurales, como las posiciones atómicas también se mantienen en nuestro modelo como se puede apreciar en la Figura 6.1

Figura 6.1: Estructura del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ .

Se observa que las especies de Mn forman dentro de la celda unitaria dos triángulos en dos diferentes niveles de  $c$ , además que estos triángulos están opuestos uno del otro. El átomo de Ge, está fuera del triángulo. Sin embargo si se mira desde una perspectiva desde  $c$  ver (Figura 6.2), pareciera que Ge está dentro y en el centro del triángulo formado por los Mn.

Figura 6.2: Estructura del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  desde la perspectiva  $c$ .

### 6.1.2. Propiedades electrónicas

La estructura de bandas del bulto se proyectó para poder observar las contribuciones más importantes del mismo. Para las proyecciones por elemento como se muestra en la Figura 6.3. Se puede observar que cerca del nivel de Fermi la mayor contribución está dada por el elemento Mn para todo el camino elegido, la especie magnética y más abundante del compuesto. A su vez, se puede ver que hay diferentes cruces de las bandas en el nivel de Fermi, por lo cual implica un carácter metálico en el compuesto.

Para las contribuciones de las bandas proyectadas por orbital, se encontró que los orbitales  $d$  son los que más contribuyen a las bandas cerca del nivel de Fermi, mientras que los orbitales  $p$

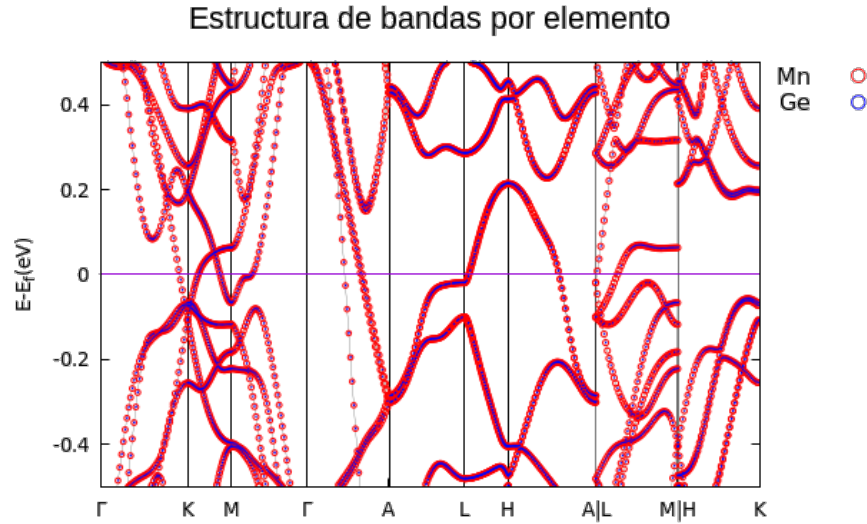


Figura 6.3: Estructura de bandas del bulto para los diferentes elementos del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ . El radio del círculo depende del peso del elemento de la banda.

y  $s$  las contribuciones son menores como se muestra en la Figura [6.4](#).

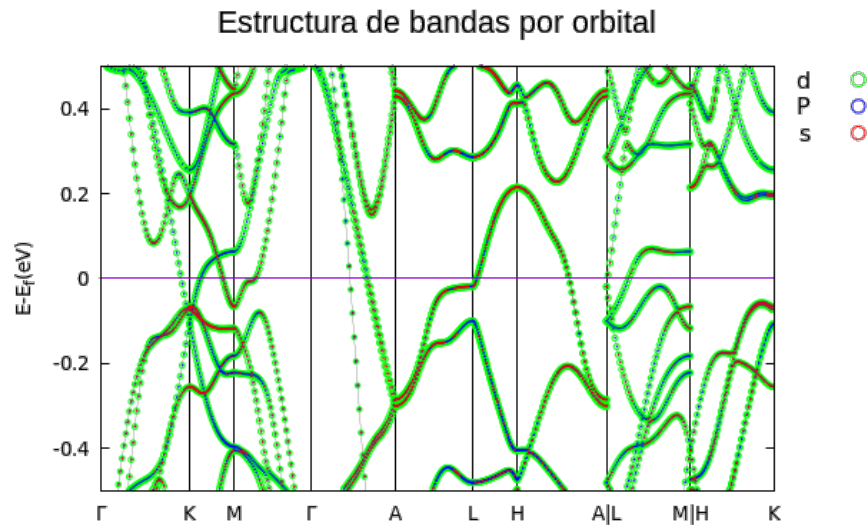


Figura 6.4: Estructura de bandas del bulto para las diferentes contribuciones de los orbitales del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ . El radio del círculo depende del peso del orbital de la banda.

Estas estructuras de bandas están en concordancia con las reportadas y también cuentan con puntos de Weyl en las posiciones K y A por debajo de la energía de Fermi [\[34\]](#).

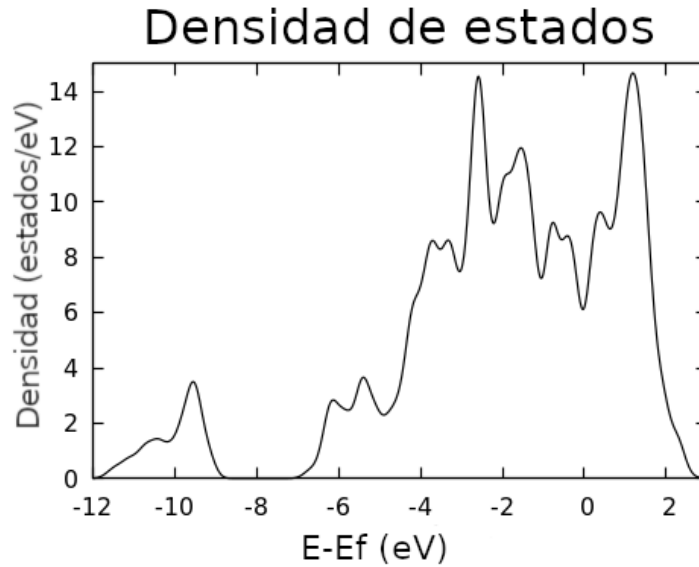


Figura 6.5: Densidad de estados para el bulto  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ .

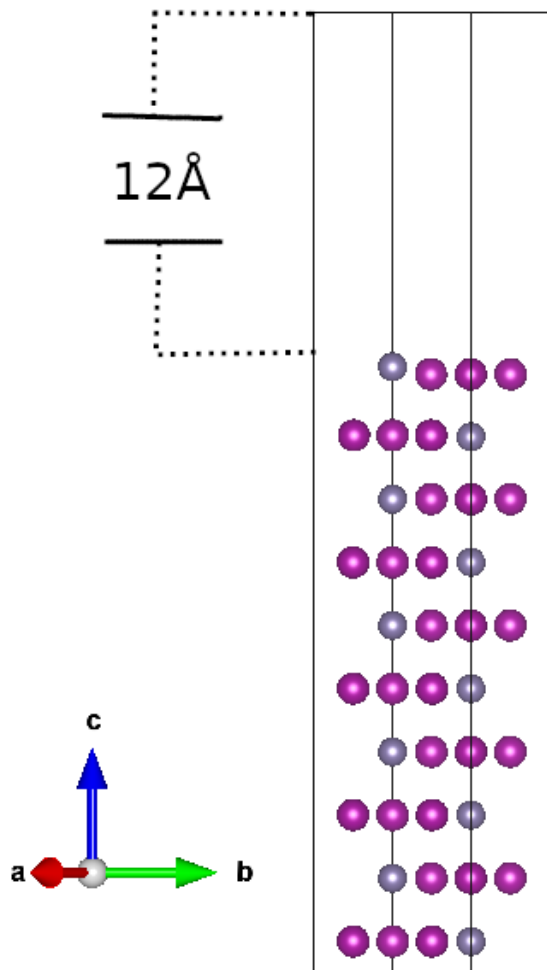
La densidad de estados como se muestra en la Figura 6.5 concuerda con datos calculados previamente por [53] donde al igual que en la estructura de bandas, no se observa una discontinuidad en el nivel de Fermi, lo cual indica un comportamiento metálico.

## 6.2. Superficie prístina

En esta sección se presentarán los cambios estructurales y en las propiedades electrónicas y magnéticas de la superficie prístina con respecto a los resultados del bulto obtenidos en la sección anterior.

### 6.2.1. Resultados estructurales

La elaboración de la supercelda se hizo por un apilamiento de cinco bicapas (diez monocapas) del compuesto en bulto respetando las posiciones relativas de los átomos. La relajación iónica se hizo de tal forma que sólo variarán las posiciones atómicas, pero no los parámetros de red. Este reordenamiento tiene que ser tal que en las capas internas no haya cambio en las posiciones atómicas, pero sí puede haber un cambio de posiciones en los átomos en la superficie. Si hubiera un cambio significativo en las posiciones atómicas en las capas interiores, no se podría asegurar que las propiedades encontradas corresponden a modelar la superficie del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ . El espacio vacío fue de 12 Å, lo cual es el estándar para evitar que haya transferencia de carga entre los extremos en  $c$  de la superficie.

Figura 6.6: Estructura Mn<sub>3</sub>Ge relajada.

En la Figura 6.6 se muestra la superficie relajada, donde el átomo de Ge está ligeramente desplazado en la dirección *c*. Este fue el único cambio de posiciones atómicas que se apreció en el modelado. Por ello, como las capas internas se mantuvieron, ese desplazamiento se atribuye a ser un fenómeno de superficie.

### 6.2.2. Propiedades magnéticas y electrónicas

Como se muestra en la Figura 6.7 la magnitud del momento magnético se mantuvo muy cercano en las monocapas de la 3 a la 9. Este resultado junto con el hecho que no haya habido cambio de las posiciones atómicas, aumentan la certeza de que el modelo de la superficie representa adecuadamente en su interior al compuesto Mn<sub>3</sub>Ge en bulto. La primera monocapa presenta un aumento de la magnitud del momento magnético de casi el 15 % superior a la del bulto, mientras que en la segunda monocapa se tiene un decremento de la magnitud. Estos

resultados son producidos por efectos superficiales.

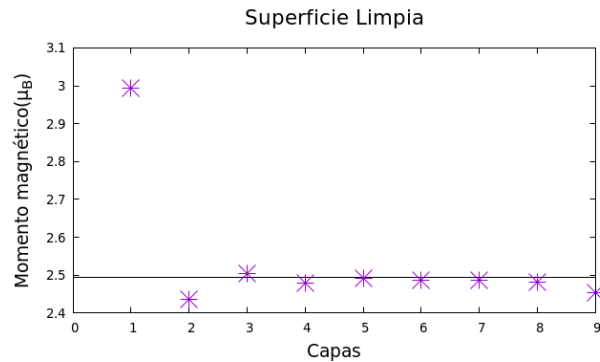


Figura 6.7: Magnitud de los momentos magnéticos en función de las capas para el  $Mn_3Ge$  en modelo de la superficie prístina.

En la Figura 6.8 se tiene del lado izquierdo la celda unitaria de la superficie y del lado derecho una vista desde la dirección  $c$  de los momentos magnéticos. Se puede apreciar como la dirección de los momentos magnéticos mantiene la estructura kágome, lo que implica que la configuración magnética es lo suficientemente robusta para mantenerse incluso en la superficie, demostrando su efectividad como material antiferromagnético para fenómenos superficiales como el *exchange-bias* [54].

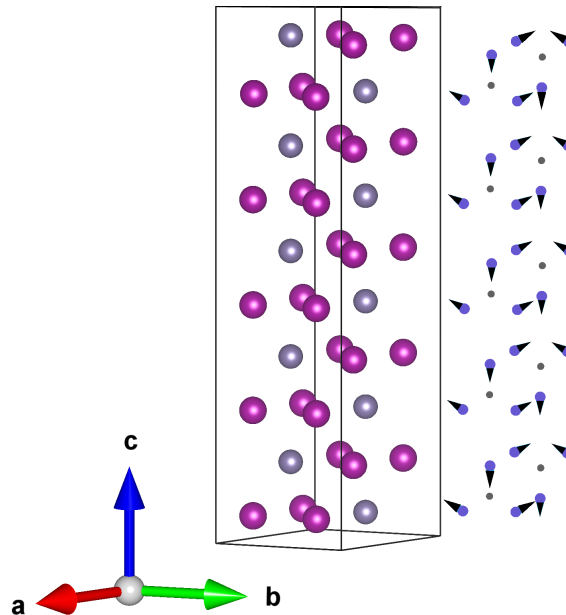


Figura 6.8: Direcciones de momentos magnéticos de modelo de la superficie prístina.

La estructura de bandas de la superficie se tomó el camino  $\Gamma-K-M-\Gamma$  que corresponde a la superficie del material en el espacio recíproco. Puede apreciarse un comportamiento similar al

del bulto, un caracter metálico.

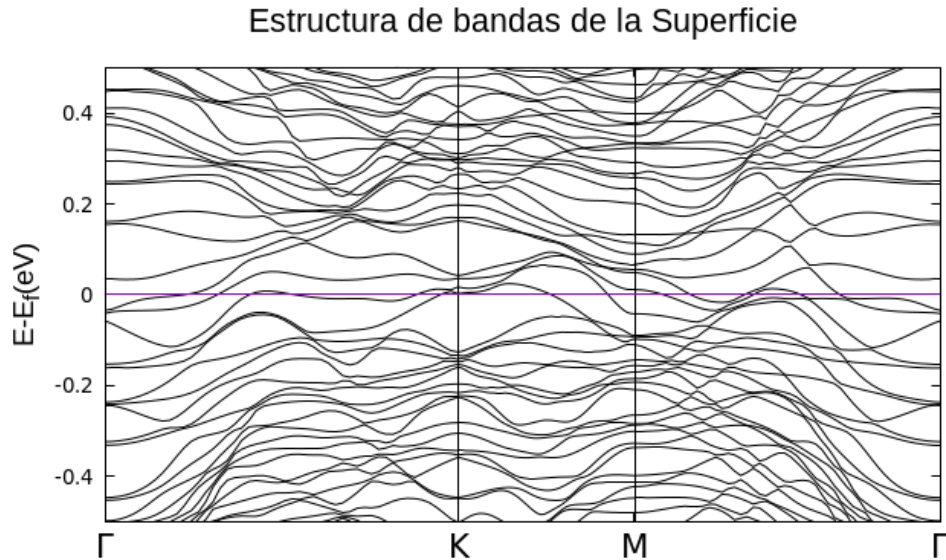


Figura 6.9: Estructura de bandas del modelo de la superficie prístina.

### 6.3. Vacancias

En esta sección se discutirán los resultados referente a los cuatro modelos de vacancias y los cambios observados en sus propiedades magnéticas. Para vacancias en sólo dos monocapas, existen en total 8 formas de generar dicha vacancia, cuatro por cada monocapa debido a que se tienen tres átomos de Mn y un átomo de Ge en cada monocapa. Sin embargo, se ha comprobado que para el compuesto  $Mn_3Ga$ , las vacancias de Mn para cualquier posición en la misma monocapa resultan equivalentes [51]. Por ello sólo se generará una vacancia de Mn en cada monocapa en las posiciones que resultaron más estables.

#### 6.3.1. Vacancia del Ge en la primera monocapa de la superficie $Mn_3Ge$

En la Figura 6.10 se observa el cambio de la magnitud en todo el modelo para la vacancia de Ge en la primera monocapa. Se encontró que de la monocapa novena a la tercera la magnitud del momento magnético es igual a la del bulto. En la segunda monocapa aumenta ligeramente la magnitud del momento magnético y en la primera monocapa se observa un aumento de la magnitud aún más significativo que en la superficie prístina, la cual sí incluye este átomo de Ge.

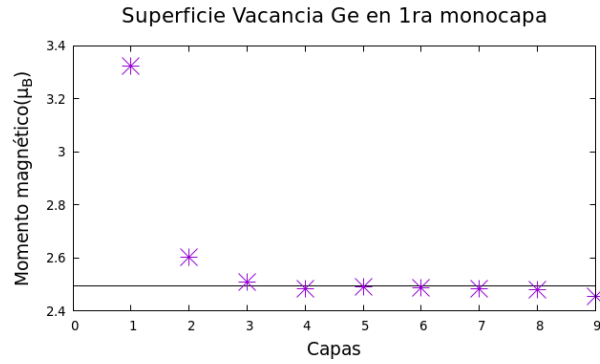


Figura 6.10: Magnitud de los momentos magnéticos en función de las capas para el  $Mn_3Ge$  en modelo de la superficie con vacancia en el Ge en la primera capa.

La dirección de los momentos magnéticos en todo el modelo como se ve en la Figura [6.11](#) mantiene la estructura kágome. Esto implica que las vacancias de Ge no rompen la estructura kágome, pero sí influye en el aumento de las magnitudes de los momentos magnéticos.

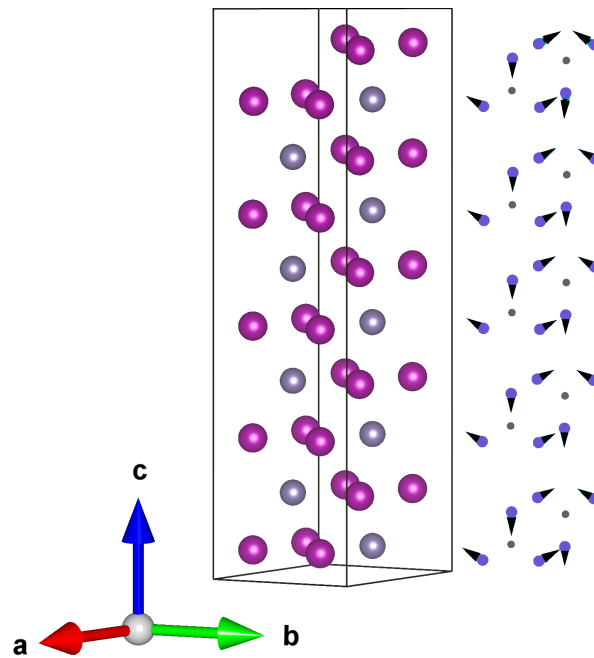


Figura 6.11: Direcciones de momentos magnéticos de modelo de vacancia de Ge en la primera monocapa.

### 6.3.2. Vacancia del Ge en la segunda monocapa de la superficie $\text{Mn}_3\text{Ge}$

La magnitud de los momentos magnéticos para el modelo de la vacancia de Ge en la segunda monocapa se muestra en Figura 6.12. Entre la novena monocapa y la cuarta monocapa la magnitud es igual a la del bulto. En este modelo el cambio del momento magnético afectó también a la tercera monocapa, debido que es contigua a la monocapa que tiene la vacancia. En la tercera monocapa hay un ligero incremento del momento magnético con respecto a la magnitud del bulto, en la segunda monocapa decrece hasta el punto de ser menor que la magnitud del momento magnético que la del bulto y finalmente en la primera monocapa vuelve a aumentar hasta superar la magnitud del bulto.

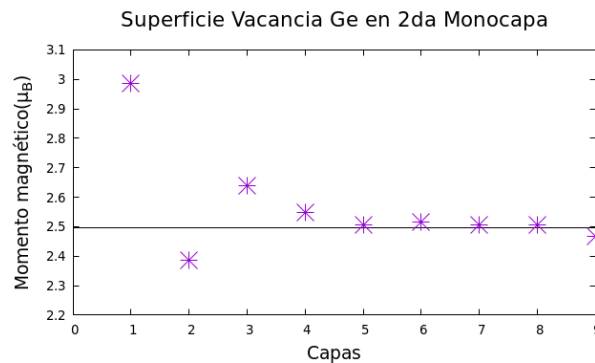


Figura 6.12: Magnitud de los momentos magnéticos en función de las capas para el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en modelo de la superficie con vacancia en el Ge en la primera capa.

Por otro lado, las direcciones de los momentos magnéticos, como se muestra en la Figura 6.13 siguen manteniendo la configuración kágome. Ello indica que las vacancias de Ge al menos en las primeras monocapas, no rompen la estructura kágome, pero en general las vacancias sí afectan las magnitudes de los momentos magnéticos.

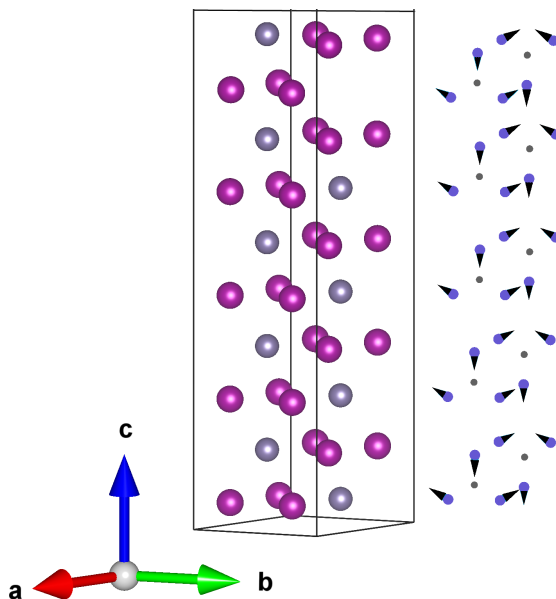


Figura 6.13: Direcciones de momentos magnéticos de modelo de vacancia de Ge en la segunda monocapa.

### 6.3.3. Vacancia del Mn en la primera monocapa de la superficie $Mn_3Ge$

La magnitud de los momentos magnéticos para el modelo de una vacancia de Mn en la primera monocapa, como se mira en la Figura 6.14, mantuvo la magnitud similar a la del bulto para las capas que se encuentran entre la sexta y novena monocapa. Para las monocapas que se encuentran entre la segunda monocapa y la quinta monocapa el momento magnético es ligeramente inferior a la del bulto. Por último, en la primera monocapa se observa un aumento significativo en la magnitud, incluso mayor que el de la superficie prístina.

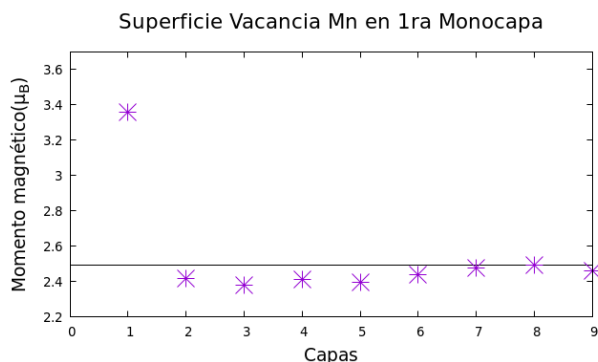


Figura 6.14: Magnitud de los momentos magnéticos en función de las capas para el  $Mn_3Ge$  en modelo de la superficie con vacancia en el Mn en la primera capa.

Para las direcciones de los momentos magnéticos en este modelo, como se muestra en la

Figura 6.15, se observa que la generación de la vacancia de Mn rompió la estructura kágome en la primera monocapa. Los dos momentos magnéticos restantes reacomodaron de tal forma que intentan mantener el comportamiento antiferromagnético pero del tipo colineal. Las direcciones de los momentos magnéticos siguen estando mayoritariamente en el plano basal para la primera monocapa. En la segunda monocapa hubo un ligero reacomodo de los momentos magnéticos inducido por el reordenamiento de la primera monocapa.

En la tercera y segunda monocapa el ordenamiento triangular kágome se mantiene, sin embargo, hay un ligero ordenamiento de los momentos magnéticos en la componente en dirección  $c$ , de tal forma que hay un comportamiento antiferromagnético también en dicha dirección. En el resto de las monocapas se mantiene el ordenamiento kágome y las componentes  $c$  se mantienen pequeñas.

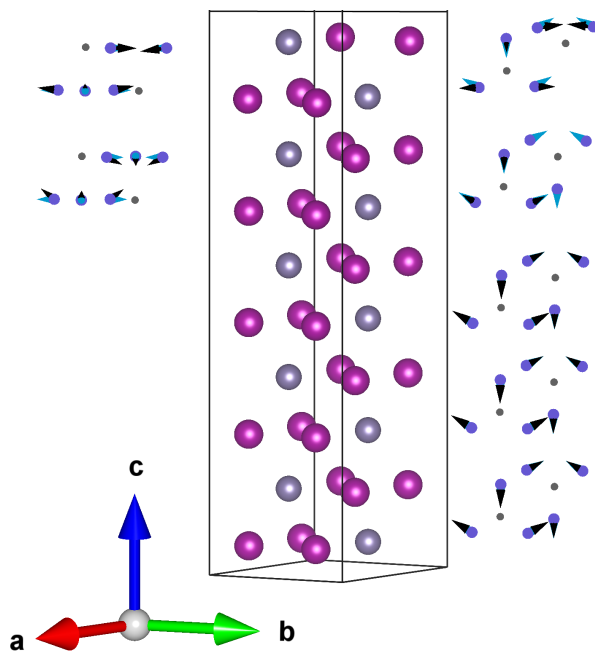


Figura 6.15: Direcciones de momentos magnéticos de modelo de vacancia de Ge en la primera monocapa.

### 6.3.4. Vacancia del Mn en la segunda monocapa de la superficie $\text{Mn}_3\text{Ge}$

En la Figura 6.16 se muestra el comportamiento del momento magnético del modelo de vacancia de Mn en la segunda monocapa muestra un aumento en la magnitud en la segunda y primera monocapa. El resto de las monocapas tiene una magnitud semejante a la del bulto.

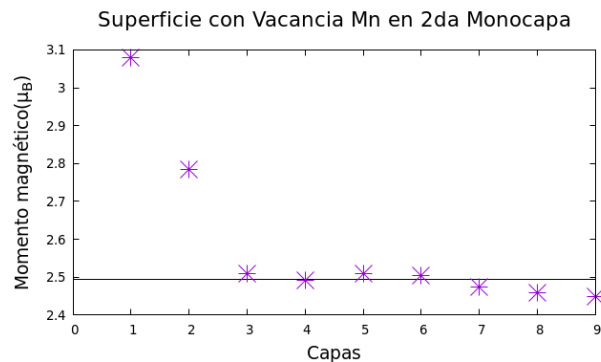


Figura 6.16: Magnitud de los momentos magnéticos en función de las capas para el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en modelo de la superficie con vacancia de Mn en la segunda capa.

Las direcciones en la Figura 6.17 muestran como en las monocapas primera y tercera, que son las contiguas a la monocapa donde se generó la vacancia, tienden a romper ligeramente la configuración kágome. Probablemente esto es debido a que este reordenamiento de las direcciones en las capas contiguas compensa el Mn que hace falta en la segunda monocapa, sin alterar la dirección de los momentos magnéticos de los Mn restantes de esa monocapa. El resto de las monocapas mantiene la estructura kágome.

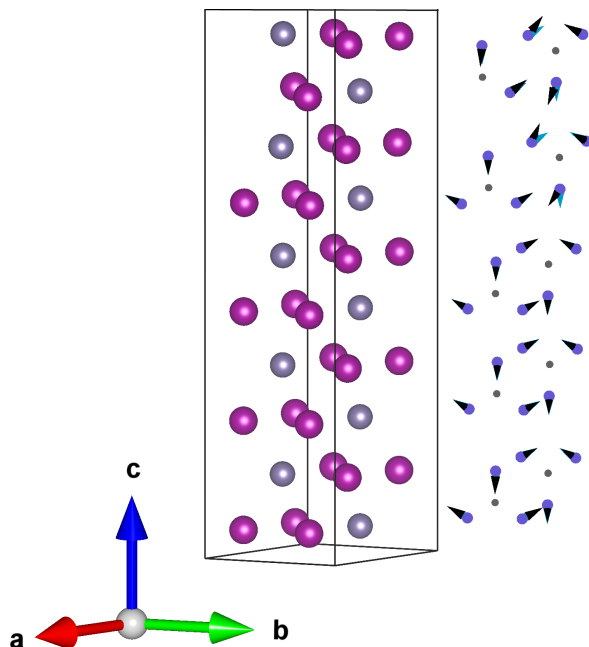


Figura 6.17: Direcciones de momentos magnéticos de modelo de vacancia de Mn en la segunda monocapa.

## 6.4. Energías de formación

Se comparó la estabilidad termodinámica de la superficie prístina y los diferentes modelos de la superficie. Para ello se utilizó el formalismo de energía formación de superficie (ver apéndice **A**) debido a que la estequiometría de los modelos es diferente entre sí.

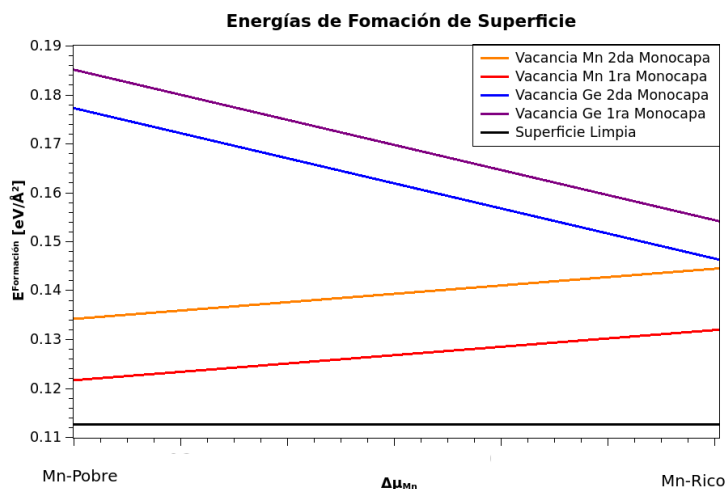


Figura 6.18: Energías de formación de superficie para los diferentes modelos de superficies propuestos.

En la Figura 6.18 se tiene que el modelo más estable es el de la superficie prístina, seguido de los modelos de las vacancias de Mn, entre estos dos modelos siendo más estable la vacancia en la primera monocapa. Finalmente, los modelos con vacancias en Ge son los más inestables. De estos resultados se sigue que las superficies del  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  tienden a no tener defectos. Esto se cumple para las condiciones de Mn rico o Mn pobre.

# Conclusiones

Haciendo uso de la teoría del funcional de densidad se modeló el compuesto  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  en su fase hexagonal para el bulto. Donde se encontró concordancia con los resultados estructurales, propiedades eléctricas y magnéticas publicados con anterioridad. Se encontró que cerca del nivel de Fermi, la contribución de los electrones está mayoritariamente dominada por el elemento Mn y los orbitales  $d$ , se tiene un comportamiento metálico debido a los cruces de las bandas en el nivel de Fermi, y el carácter topológico en el nodo de Weyl en el punto K. Se modeló una superficie prístina dejando un espacio vacío de  $12 \text{ \AA}$  en el que se encontró que el Ge de la primera capa se desplazó en la dirección  $c$  y un aumento de la magnitud de los momentos magnéticos en la superficie pero manteniendo el ordenamiento kágame.

Se realizaron cuatro modelos de vacancias, para las dos primeras monocapas, en las cuales se retiró un átomo a la vez, para Ge y Mn. Al retirar los Ge, no hubo cambio en el ordenamiento kágame, pero sí un aumento de la magnitud del momento magnético con respecto de la superficie prístina. Al generar vacancias del Mn, se rompe el ordenamiento kágame, siendo que los momentos magnéticos tienden a reordenar sus direcciones para mantener un ordenamiento antiferromagnético, pero no kágame. El análisis de las energías de formación demostró que la superficie limpia fue la más estable, seguida de las vacancias del Mn y finalmente las menos estables son las del Ge. Por lo tanto se concluye que el  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  es un buen compuesto para estudiar fenómenos de superficie debido a su robustez.

# Apéndice A

## Formalismo de Energía de Formación de Superficie

Para comparar la estabilidad de un mismo compuesto para diferentes estructuras lo usual es comparar la energía interna de cada uno de los diferentes modelos. Así pues, se sabe que el que tenga la menor energía es el más estable.

Los modelos planteados en este trabajo, no se pueden comparar directamente. Esto es debido a que tienen diferente estequiometría, es decir los modelos difieren en el número de especies presentes. La vía que se tomará para solventar este problema es haciendo uso del formalismo de formación de superficie. En este apéndice se expondrán los detalles de dichos cálculos.

Se sabe que la energía libre de Gibbs, (A.1) expresa la espontaneidad de un proceso.

$$dG = T dS - P dV + U \quad (\text{A.1})$$

Los cálculos realizados en DFT se hacen a presión y a temperatura cero, por ello los términos segundo y tercero de (A.1) se eliminan. Ello implica que en nuestros cálculos, la espontaneidad depende exclusivamente de la energía. La energía calculada por unidad de celda de nuestros diferentes modelos, y predecir entre los mismos, cuál es más estable.

Por ello la energía interna  $U$  es igual a la energía dada de nuestros cálculos en DFT, que se nombran  $E^{Slab}$ . Se define la energía de formación como la normalización por unidad de área de la celda como (A.2), esta cantidad hace posible comparar los diferentes modelos propuestos en este trabajo.

$$E^{SFE} = \frac{1}{A} \{ E^{Slab} - \sum_i \mu_i n_i \} \quad (\text{A.2})$$

Los potenciales químicos se definen como el cambio de energía en una sustancia debido a

agregar un mol de dicha sustancia  $\mu_i = \frac{\partial U}{\partial n_i}$ . En el contexto de este trabajo debido a que se trabajan con átomos dentro nuestra celda unitaria, la unidades de estos potenciales son energía por celda por átomo.

Los potenciales en, (A.2) están multiplicados por  $n_i$  que serán la cantidad de átomos correspondientes de cada especie dentro de la celda. Con todo lo expresado, se debe interpretar el segundo término de la energía de formación como la contribución de energía debido agregar o quitar átomos.

Concretamente  $n_{Mn}$  y  $n_{Ge}$ , son el número de especies del Manganeso y Germanio en la celda del modelo considerado en cuestión. Por otro lado los potenciales químicos son  $\mu_{Mn}$  y  $\mu_{Ge}$ . De manera que, (A.3) describe la energía de formación para nuestros modelos como:

$$E^{SFE} = \frac{1}{A} \{E^{Salb} - n_{Mn}\mu_{Mn} - n_{Ge}\mu_{Ge}\} \quad (A.3)$$

Los valores numéricos de  $n_{Mn}$  y  $n_{Ge}$ , junto con las energías  $E^{Salb}$ , de los cálculos en DFT se encuentran en la tabla A.1.

Modelo	$n_{Mn}$	$n_{Ge}$	$E^{Salb}$
Superficie Limpia	10	30	-314.1073
Vacancia Ge 1ra Monocapa	10	29	-306.8740
Vacancia Ge 2da Monocapa	10	29	-307.1785
Vacancia Mn 1ra Monocapa	9	30	-304.7509
Vacancia Mn 2da Monocapa	9	30	-304.2621

Tabla A.1: Estequiometría de Energías Totales.

Salvo que se haga una comparación entre modelos con  $n_{Mn}$  y  $n_{Ge}$  iguales, el valor de  $E^{Salb}$ , no dice nada sobre la estabilidad entre modelos.

Los términos  $\mu_{Mn}$  y  $\mu_{Ge}$  no son conocidos. La energía para  $\mu_{Mn_3Ge}^{Bulto}$  es, desde luego, igual a los potenciales químicos de las especies que constituyen el compuesto como expresa la relación (A.4)

$$\mu_{Mn_3Ge}^{Bulto} = 3\mu'_{Mn} + \mu'_{Ge} \quad (A.4)$$

Sin embargo, estos potenciales químicos, no necesariamente son los mismos que los de la superficie, por ello se hace otra suposición, que ambos sí sean iguales. Por ello  $\mu_{Mn} = \mu'_{Mn}$  y  $\mu_{Ge} = \mu'_{Ge}$ , dicha suposición se expresa en palabras como: El bulto y la superficie están en equilibrio.

Ahora bien, el número de grados de libertad deja una variable, debido a que (A.3) tiene tres incógnitas y (A.4) tiene dos incógnitas. Este grado de libertad, sin embargo, se va acotar en un intervalo en el que sus extremos se tienen las condicione ricas en Mn y las condiciones ricas

en Ge. La expresión "condiciones ricas en" hace referencia a la movilidad de las especies en el compuesto, que está relacionada con la definición de potencial químico.

Para conocer este intervalo, se hace uso de la entalpía de formación del compuesto en el bulto:

$$\Delta_f H_{Mn_3Ge} = 3\mu_{Mn}^{Bulto} + \mu_{Ge}^{Bulto} - \mu_{Mn_3Ge}^{Bulto} \quad (A.5)$$

Como está expresado en, (A.5) los dos primeros términos corresponden a los potenciales químicos de las fases más estables del Mn y el Ge multiplicadas cada una por el número de veces que aparece la especie en el compuesto. El tercer término es el potencial químico del compuesto en bulto. Los valores numéricos están en la tabla A.2.

	Mn	Ge	Mn <sub>3</sub> Ge
Energía (eV/átomo)	-8.712	-4.518	-31.861

Tabla A.2: Energías del bulto.

Al hacer la sustitución de los valores numéricos en (A.5) se tiene que  $\Delta_f H_{Mn_3Ge} = -1.207 eV/atom$ . La interpretación de es la siguiente: el signo de la entalpía de formación coincide con los resultados experimentales, pues indica que es más estable el compuesto del Mn<sub>3</sub>Ge que las especies por separado. Este valor también indica la energía que se ha liberado en la formación del compuesto. Para realizar los cálculos se introducirá el siguiente de cambio de variable como expresa, (A.6). Este cambio es para dejar en manifiesto más sencillamente el significado de condiciones ricas y condiciones pobres.

$$\begin{cases} \Delta\mu_{Mn} = \mu_{Mn} - E_{Mn} & \text{Condiciones ricas de Mn} \\ \Delta\mu_{Ge} = \mu_{Ge} - E_{Ge} & \text{Condiciones ricas de Ge} \end{cases} \quad (A.6)$$

En condiciones ricas de Mn se tiene que el potencial químico  $\mu_{Mn}$  es igual al del bulto  $\mu_{Mn}^{Bulto}$ , como se expresa en la ecuación (A.7).

$$\mu_{Mn} = \mu_{Mn-Bulto} = E_{Mn} \quad (A.7)$$

Esto es resultado de que la variable definida  $\Delta\mu_{Mn}$  sea igual a 0. Un razonamiento similar para las condiciones ricas de Ge en el que  $\Delta\mu_{Ge} = 0$  lleva a que estas condiciones implican:

$$\mu_{Ge} = \mu_{Ge-Bulto} = E_{Ge} \quad (A.8)$$

# Bibliografía

- [1] Lev Davidovich Landau y col. *Mecánica cuántica (Teoría no-relativista)*. Reverté, 2021.
- [2] Robert Eisberg y Robert Resnick. *Física cuántica*. Limusa, 1978, págs. 169-176.
- [3] Jun John Sakurai y Eugene D Commins. *Modern quantum mechanics, revised edition*. 1995.
- [4] Paul Adrien Maurice Dirac. *The principles of quantum mechanics*. 27. Oxford university press, 1981, págs. 108-110.
- [5] Svetlana Kotochigova y col. “Local-density-functional calculations of the energy of atoms”. En: *Physical Review A* 55.1 (1997), pág. 191.
- [6] John P Perdew, K Burke y M Ernzerhof. “Perdew, burke, and ernzerhof reply”. En: *Physical Review Letters* 80.4 (1998), pág. 891.
- [7] Juan José Meléndez Martínez. *Estructura de los sólidos. Cristalografía, difracción y defectos*. 2021.
- [8] Charles Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté, 2012.
- [9] Peter E Blöchl. “Projector augmented-wave method”. En: *Physical review B* 50.24 (1994).
- [10] Ulf Von Barth y Lars Hedin. “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i”. En: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5.13 (1972).
- [11] Gustav Bihlmayer y col. “Rashba-like physics in condensed matter”. En: *Nature Reviews Physics* 4.10 (2022), págs. 642-659.
- [12] Yue-Hui Lu, Bao-Zong Wang y Xiong-Jun Liu. “Ideal Weyl semimetal with 3D spin-orbit coupled ultracold quantum gas”. En: *Science Bulletin* 65.24 (2020), págs. 2080-2085.
- [13] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010, pág. 5.
- [14] Kurt Heinz Jürgen Buschow, Frank R Boer y col. *Physics of magnetism and magnetic materials*. Vol. 7. Springer, 2003, págs. 24-35.

- [15] Luca Barbiero y col. “Frustrated magnets without geometrical frustration in bosonic flux ladders”. En: *Physical Review Research* 5.4 (2023).
- [16] Muqing Xu y col. “Frustration-and doping-induced magnetism in a fermi–hubbard simulator”. En: *Nature* 620.7976 (2023), págs. 971-976.
- [17] Mu Qiao y col. “Observing frustrated quantum magnetism in two-dimensional ion crystals”. En: *arXiv preprint arXiv:2204.07283* (2022).
- [18] Yanyan Shangguan y col. “A one-third magnetization plateau phase as evidence for the Kitaev interaction in a honeycomb-lattice antiferromagnet”. En: *Nature Physics* (2023), págs. 1-7.
- [19] Martin Emilio Villalba y col. “Field-induced pseudo-skyrmion phase in the antiferromagnetic kagome lattice”. En: *Physical Review B* 100.24 (2019).
- [20] Niru Chowdhury y col. “Kagome Magnets: The Emerging Materials for Spintronic Memories”. En: *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences* (2023), págs. 1-19.
- [21] Jiahao Han y col. “Coherent antiferromagnetic spintronics”. En: *Nature Materials* 22.6 (2023), págs. 684-695.
- [22] Han Yan y col. “Electric-field-controlled antiferromagnetic spintronic devices”. En: *Advanced Materials* 32.12 (2020).
- [23] Danrong Xiong y col. “Antiferromagnetic spintronics: An overview and outlook”. En: *Fundamental Research* 2.4 (2022), págs. 522-534.
- [24] Jia-Xin Yin, Biao Lian y M Zahid Hasan. “Topological kagome magnets and superconductors”. En: *Nature* 612.7941 (2022), págs. 647-657.
- [25] Nirmal J Ghimire e Igor I Mazin. “Topology and correlations on the kagome lattice”. En: *Nature Materials* 19.2 (2020), págs. 137-138.
- [26] Julian Legendre y Karyn Le Hur. “Magnetic topological kagome systems”. En: *Physical Review Research* 2.2 (2020).
- [27] Delin Zhang y col. “First-principles study of the structural stability of cubic, tetragonal and hexagonal phases in Mn<sub>3</sub>Z (Z= Ga, Sn and Ge) Heusler compounds”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 25.20 (2013).
- [28] JSR McCoombs y col. “Giant anomalous Hall effect in epitaxial Mn <sub>3</sub>Ge films with a cubic kagome structure”. En: *arXiv preprint arXiv:2311.00683* (2023).

- [29] Deshun Hong y col. “Synthesis of antiferromagnetic Weyl semimetal Mn<sub>3</sub>Ge on insulating substrates by electron beam assisted molecular beam epitaxy”. En: *APL Materials* 10.10 (2022).
- [30] Rocío M Gutiérrez-Pérez y col. “Strong perpendicular magnetic anisotropy in epitaxial D022-Mn<sub>3</sub>+ xGa ultrathin films”. En: *Surfaces and Interfaces* 35 (2022).
- [31] Florian Theuss y col. “Strong Magneto-Elastic Coupling in Mn<sub>3</sub>X (X= Ge, Sn) revealed by Ultrasound”. En: *APS March Meeting Abstracts*. Vol. 2022. 2022.
- [32] A Zelenskiy y col. “Anisotropic magnetic interactions in hexagonal A B-stacked kagome lattice structures: Application to Mn<sub>3</sub>X (X= Ge, Sn, Ga) compounds”. En: *Physical Review B* 103.14 (2021).
- [33] Guang-Yu Guo y Tzu-Cheng Wang. “Erratum: Large anomalous Nernst and spin Nernst effects in the noncollinear antiferromagnets Mn<sub>3</sub>X (X= Sn, Ge, Ga)[Phys. Rev. B 96, 224415 (2017)]”. En: *Physical Review B* 100.16 (2019).
- [34] J-R Soh y col. “Ground-state magnetic structure of Mn<sub>3</sub>Ge”. En: *Physical Review B* 101.14 (2020).
- [35] T Nagamiya, S Tomiyoshi e Y Yamaguchi. “Triangular spin configuration and weak ferromagnetism of Mn<sub>3</sub>Sn and Mn<sub>3</sub>Ge”. En: *Solid State Communications* 42.5 (1982), págs. 385-388.
- [36] E Krén y G Kádár. “Neutron diffraction study of Mn<sub>3</sub>Ga”. En: *Solid State Communications* 8.20 (1970), págs. 1653-1655.
- [37] Venus Rai y col. “Unconventional magnetoresistance and electronic transition in Mn<sub>3</sub>Ge Weyl semimetal”. En: *Physical Review B* 106.19 (2022).
- [38] Taishi Chen y col. “Anomalous transport due to Weyl fermions in the chiral antiferromagnets Mn<sub>3</sub>X, X= Sn, Ge”. En: *Nature communications* 12.1 (2021), pág. 572.
- [39] Ajaya K Nayak y col. “Large anomalous Hall effect driven by a nonvanishing Berry curvature in the noncolinear antiferromagnet Mn<sub>3</sub>Ge”. En: *Science advances* 2.4 (2016).
- [40] Deshun Hong y col. “Large anomalous Nernst and inverse spin-Hall effects in epitaxial thin films of kagome semimetal Mn<sub>3</sub>Ge”. En: *Physical Review Materials* 4.9 (2020), pág. 094201.
- [41] Liangcai Xu y col. “Planar Hall effect caused by the memory of antiferromagnetic domain walls in Mn<sub>3</sub>Ge”. En: *Applied Physics Letters* 117.22 (2020).
- [42] Peixin Qin y col. “Chemical potential switching of the anomalous Hall effect in an ultrathin noncollinear antiferromagnetic metal”. En: *Advanced Materials* 34.24 (2022).

- [43] Peixin Qin y col. “Anomalous Hall effect, robust negative magnetoresistance, and memory devices based on a noncollinear antiferromagnetic metal”. En: *ACS nano* 14.5 (2020), págs. 6242-6248.
- [44] Zheng Li y col. “Anomalous Hall effect dominated by intrinsic mechanism in Fe<sub>3</sub>Ge with hexagonal DO19 Kagome lattice and cubic DO3 structure”. En: *Applied Physics Letters* 122.3 (2023).
- [45] Christoph Wuttke y col. “Berry curvature unravelled by the Nernst effect in Mn<sub>3</sub>Ge”. En: *arXiv preprint arXiv:1902.01647* (2019).
- [46] Xiaolei Wang y col. “Manipulation of crystalline structure, magnetic performance, and topological feature in Mn<sub>3</sub>Ge films”. En: *APL Materials* 9.11 (2021).
- [47] Jürgen Kübler y Claudia Felser. “Non-collinear antiferromagnets and the anomalous Hall effect”. En: *Europhysics Letters* 108.6 (2014).
- [48] Mingxing Wu y col. “Magneto-optical Kerr effect in a non-collinear antiferromagnet Mn<sub>3</sub>Ge”. En: *Applied Physics Letters* 116.13 (2020).
- [49] Takahiro Ogasawara y col. “Structural and antiferromagnetic characterization of noncollinear D019 Mn<sub>3</sub>Ge polycrystalline film”. En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 473 (2019), págs. 7-11.
- [50] Daniel Maldonado-Lopez, Noboru Takeuchi y Jonathan Guerrero-Sanchez. “Understanding the noncollinear antiferromagnetic IrMn<sub>3</sub> surfaces and their exchange-biased heterostructures from first-principles”. En: *ACS Applied Electronic Materials* 3.3 (2021), págs. 1086-1096.
- [51] Jose Mario Galicia Hernandez y col. “Assessing the stability of Kagome D019-Mn<sub>3</sub>Ga (0001) surfaces: A first-principles study”. En: *Surfaces and Interfaces* (2023).
- [52] Nobuyoshi Yamada y col. “Magnetic properties of e-Mn<sub>3</sub>Ge”. En: *Physica B+ C* 149.1-3 (1988), págs. 311-315.
- [53] Xiaolei Wang y col. “Robust anomalous Hall effect and temperature-driven Lifshitz transition in Weyl semimetal Mn<sub>3</sub>Ge”. En: *Nanoscale* 13.4 (2021), págs. 2601-2608.
- [54] Idris Opeyemi Olayiwola y col. “Room temperature positive exchange bias in CoFeB/D019-Mn<sub>3</sub>Ge noncollinear antiferromagnetic thin films”. En: *Journal of Alloys and Compounds* 955 (2023).