
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS



*“Estudio de la Estructura Electrónica del
Material ZnO:Eu a través de Cálculos de
Primeros Principios”*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

ARIADNA BLANCA ROMERO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JUAN FRANCISCO RIVAS SILVA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORIAL:

DRA. ROCIO JAUREGUI RENAUD

DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F. 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A lo largo de toda nuestra vida interactuamos con muchas personas, las cuales influyen de mayor o menor manera el resultado de seres humanos que somos en el presente. Este trabajo ha llegado a ser posible gracias a estas diferentes interacciones que han existido en mi vida desde que nací. Por lo cual considero que esta es la parte más complicada de escribir, ya que no me gustaría omitir a nadie, y trataré de forzar a mi memoria para no olvidar ningún nombre.

Desde pequeña mi curiosidad ha sido muy grande, hasta llevar a cuestionarme como funciona nuestro universo desde que tenía 4 o 5 años. Claro que desde el punto de vista de un niño. Gracias a mi padre Andrés Blanca López, quien me regaló un libro de astronomía para niños, me comenzó a gustar la ciencia. Por lo cual un evento muy importante para mí fue el eclipse total de sol en 1991, en donde las diversas especulaciones de visitantes alienígenas me motivaron a preguntarme si era verdad la posibilidad de su visita a la tierra. Creo que desde ese momento mi decisión de ser física estaba hecha en mi mente, y como cualquier niño me imaginaba ir al espacio.

No fue muchos años después, gracias a las clases de mis profesores en la universidad y sobre todo a las clases de mi amigo, mentor y director de tesis Juan Francisco Rivas Silva, que me interesé mucho más el estudio de los sis-

temas multielectrónicos (átomos, moléculas y sólidos). Por lo tanto, el tema de investigación de esta tesis tiene ahí su origen.

Al término de mis estudios de licenciatura, cuando llegué al IFUAPAH, tuve la fortuna de tener en mi comité tutorial a la Dra. Rocío Jauregui Renaud y al Dr. Eugenio Ley Hoo. De quienes he recibido todo el apoyo y comprensión a lo largo de la preparación de los exámenes predoctorales y de la candidatura. De igual manera, quiero agradecer al Dr. José Manuel Hernández Alcántara quien se incorporó a mi comité tutorial después de mi examen de candidatura, por su apoyo brindado tanto para la preparación del examen de electrodinámica como para obtener los recursos computacionales de la supercomputadora KanBalam, en donde se realizaron los últimos cálculos.

Por otro lado, quiero agradecer al IFUAPAH y en especial al Departamento de Física Teórica por las instalaciones, recursos académicos y computacionales que me facilitó a lo largo de mi estancia. De igual manera quiero agradecer por su amistad y soporte técnico en el cluster olin y brodix a Carlos López Nataren. A Guillermina Moreno Moreno y Catalina García García por su apoyo en la biblioteca. A las secretarías Lizette Ramírez Bermúdez, Ma. Luisa Araujo Galindo y Martha Cinoco González por su amabilidad y apoyo. Al Posgrado de Ciencias Físicas y en especial a Yamalté Herrero Quezadas, por su paciencia y apoyo para realizar los diversos trámites que se realizan a lo largo de cada semestre.

Cambié también quiero agradecer al Departamento de Supercómputo de la DGSC y en especial a Leobardo Itchua Rico por brindar las horas de cómputo y soporte técnico para usar la supercomputadora KanBalam.

Agradezco a la Brigham Young University y al Departamento de Física y Astronomía por su apoyo en mi estancia de investigación. Y muy en especial

al Dr. Manuel Berrondo por su gran amistad y las múltiples aportaciones a este trabajo. También a su esposa Rut Pinjosovsky por su carisma y amistad que me ha brindado. A Leesa Scott y su familia por hacerme sentir siempre como en casa.

Agradezco a los sinodales el tiempo que no sólo dedicaron a la revisión y corrección de esta tesis, sino también por su amabilidad y comprensión: Dr. José Manuel Hernández Alcántara, Dr. Chumin Wang Chen, Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Cerán, Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa, Dr. Jacques Soullard Saintrais y al Dr. Enrique Camarillo García.

Así mismo, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que recibí para la realización de mis estudios Doctorales. Al igual agradezco la beca que me fue otorgada durante los últimos 7 meses para el término de esta tesis por Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyCDF). A la PSEP por el apoyo económico brindado para poder asistir a los congresos durante el tiempo de mis estudios de posgrado.

A todos mis amigos que han estado a lo largo de mi vida, que sin importar la distancia y los diversos cambios que hemos sufrido durante estos años, siempre han estado para escucharme, acompañarme y hacerme reflexionar: Abigail Gordillo Flores, Elizabeth Noemi Sánchez Martínez, Roberto Gutierrez Castro (Bethoven), Sandra Campos Patiño, Pilar Sánchez Martínez, Juan Antonio Pavarro Pérez, Beatriz Carely Luna Olivera (de la cual soy su Fam 1), Astrid González Rabade, Ericka Borttoloti Sanchez, Ana María Contreras Reyes, Juan Pablo Creviño, Andrei Solórzano Pérez, Miguel Ángel Ocaña Brubiesca, Anne Huang, Corsten Schmidt, Klara Goiz Hernández, Carla Montaña García, Leonor García, Josué Hernández Hernández, Ivonne Hernández Hernández, Bianey Palma Fernández, Isabel Domínguez Jiménez, Ariadna Sánchez Castillo, Ana Lilia González, Claudia González, Dolores García Coral, Felix González,

María del Alba Pacheco Blas, Maribel Hernández, Pablo Vázquez Montejó, Roman Juárez Sandoval.

A todos mis amigos del "Gallinero" por hacerme la estancia muy divertida: Emerson Sadurní, Sirio Anel Orozco, María del Alba Pacheco Blas, Federico Cazares Bush (El Fico), Saul Capia Reynoso (El malamen), Jesús Edel Cereceres Delgado (El chester), Lorena Caballero Cormonado, Lorea Chaos, Luis Octavio Castaños, Enrique Jimenez (El Mike), Carlos E. Vera Aguirre, Ricardo Menderz (Elmo), Josué Hernández Hernández, Felix González.

También quiero agradecerle con todo mi corazón a mi mentor y amigo, "El Doc", su gran paciencia, sus enseñanzas, confianza y sus consejos durante casi 9 años. A mis padres Andrés Blanca López y Leticia Romero García, por aguantarme mis malos humores y mis malos momentos, su paciencia y gran amor. Por ser las únicas personas incondicionales en mi vida junto con mi perrita Janis y mi perrito Miel. A mis abuelos que han sido como mis segundos padres. A los papás y hermanos de Juan por brindarme siempre su cariño. Y por su puesto que a mi mejor amigo y ahora esposo, Juan Antonio Navarro Pérez, por apoyarme siempre estuviera donde estuviera durante estos 11 años de conocernos, gracias por seguir en mi vida, por apoyarme y quererme tal y como soy.

A la psicóloga Norma Yépez y al Dr. Juan Antonio Mejías Vizcarró por las pláticas y ayuda para controlar mi ansiedad. Y por último a la persona que tuvo mucha paciencia, que aprendió a tener fortaleza, a ver sus fallas y aciertos, la que aún piensa que hay mucho que aprender y mucho que hacer. La que siempre quiere seguir adelante a pesar de su condición humana. Gracias Ari (o sea yo) porque nada de esto hubiera sido posible sin ti.

Índice general

Resumen	I
Abstract	III
1. Introducción	1
2. Antecedentes	11
2.1. Motivación	11
2.2. La Fuerte Correlación Electrónica	17
2.2.1. Modelo de Kondo y Modelo de Anderson	21
2.2.2. Resumen	28
3. Metodologías en el Cálculo de Estructuras Electrónicas	31
3.1. Teorías de Primeros Principios (ab initio)	31
3.2. Ecuaciones y Aproximaciones para Sistemas Multielectrónicos	32
3.2.1. Teoría de Hartree-Fock	32
3.2.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad y Métodos Asociados	39
3.3. Métodos Computacionales.	58
3.3.1. Resolución del problema electrónico.	58
3.4. Códigos computacionales	69
3.4.1. Wien2k	69
3.4.2. CRYSTAL06	70

4. Estudio del Eu como impureza en el ZnO	71
4.1. Modelos de Supercelda para el ZnO:Eu	73
4.1.1. Resumen de Resultados	84
4.2. Primera aproximación para relajar al sistema ZnO:Eu	89
4.2.1. Resumen de Resultados	98
4.3. Segunda aproximación para relajar el sistema ZnO:Eu	99
4.3.1. Resumen de Resultados	116
5. Discusión y Conclusiones.	117
A. Publicaciones	121
B. Unidades Atómicas (u.a.)	123
C. Teoremas fundamentales de la DFT	125
D. Funcionales LSDA y GGA	131
D.1. LDA	131
D.2. GGA	133
Bibliografía	137

Índice de cuadros

2.1. Frecuentemente se usa la convención de la <i>unidad de energía</i> cm^{-1} en unidades más comunes: $1\text{cm}^{-1}=2.98 \times 10^{10}(1/\text{sec}) = 1.439 \text{ (K)}= 1.240 \times 10^{-4}$ (eV). Esta tabla proviene del libro de Hüfner [69].	13
4.1. Datos de la estructura de los distintos modelos de superceldas.	76
4.2. Parámetros utilizados en WIEN2k.	80
4.3. Ubicación de los picos más altos α y β	83
4.4. Diferencia de la densidad de estados en la energía de Fermi de $M1-M2$ y de $M1-M3$	83
4.5. PPT:Primer pico de transición, CPKEF:Cruce Pico Kondo con EF, PDF:Picos desocupados $f-\alpha$. [†] :Lugar del pico más alto de la resonancia, [*] :Segundo desocupado $f-\alpha$, ^{**} :Segundo pico de transición.	86
4.6. Parámetros utilizados en WIEN2k.	92
4.7. Desplazamiento del Oxígeno donde se encuentra el mínimo de energía con los diferentes valores del parámetro U de Hubbard.	92
4.8. Parámetros utilizados en WIEN2k.	101
4.9. Base atómica del Zn expresada en notación de CRYSTAL06.	109
4.10. Base atómica del O expresada en notación de CRYSTAL06.	110
4.11. Base atómica del Eu expresada en notación de CRYSTAL06.	111

Índice de figuras

2.1. Diagrama de los niveles de energía del Eu^{2+} y Eu^{3+} . El eje de la energía es representativo para iones en redes oxídicas [133].	16
2.2. Esquematación de la localización de las funciones de onda atómicas $4f$, $5f$ y $3d$	20
2.3. A medida que la temperatura de un metal baja, su resistencia disminuye hasta alcanzar una resistencia residual (verde). Algunos metales se vuelven superconductores a cierta temperatura crítica (azul). Sin embargo, en metales que contienen una pequeña fracción de impurezas magnéticas, como el caso del cobalto en cobre, los óxidos de cerio, la resistencia aumenta a bajas temperaturas debido al efecto Kondo (rojo) [86].	22
2.4. Funciones de onda del Ce de acuerdo con los cálculos en la aproximación local de la densidad en la configuración $4f^1 5d^1 6s^2$ [55]. Los estados $4f$ se ven localizados en gran parte dentro de la coraza $5s$, $5p$ y bien adentro del radio de Wigner-Seitz para la transición α y γ del Ce, indicado por las flechas [65].	26
3.1. Ilustración de la LDA.	47
3.2. Esquematación de la división de la celda unitaria de un cristal en su región intersticial y sus esferas <i>Muffin-Tin</i> de cada átomo en la celda. Así mismo el esquema de una onda plana aumentada.	64
4.1. Modelos de superceldas M1, M2, M3 y M4.	75

4.2. Celda primitiva del ZnO.	77
4.3. (a) Densidad de estados (DOS), (b) ancho de bandas, y (c) bandas del ZnO calculadas con WIEN2k.	78
4.4. En la gráfica (a) se muestra la densidad de carga del ZnO en 3D. En la gráfica (b) y (c) se muestran planos que son proyecciones de la gráfica (a), en donde el átomo del Zn está de color rosa y el O de color rojo. En (d) se muestra un termómetro de colores para ver la diferencia de carga semi-cuantitativamente alrededor de los átomos.	79
4.5. Densidades de estado de los orbitales f con distintos valores del parámetro de Hubbard.	82
4.6. (a) DOS de $M3$ con $U=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ Ry. (b) Acercamiento de DOS de $M3$ cerca de la EF.	85
4.7. Densidades de estado de $M1$ con $U=0$ Ry. (a) DOS total. (b) Traslapo con los estados s, p y d del Zn y del O. (c) Acercamiento del cruce los estados f y d del Eu con la EF.	87
4.8. Densidades de estado de $M1$ con $U=0.3$ Ry. (a) DOS total. (b) Traslapo con los estados s, p y d del Zn y del O. (c) Acercamiento del cruce los estados f y d del Eu con la EF.	88
4.9. Celda Primitiva.	90
4.10. Esquematización de algunos de los desplazamientos realizados al Oxígeno número 5 sobre el eje x.	91
4.11. Gráfica del desplazamiento en fracciones del parámetro de la red contra la energía total del sistema. Cada curva es el ajuste cuadrática del conjunto de desplazamientos para cada valor de U	93
4.12. DOS de los estados orbitales f	94
4.13. DOS de los estados orbitales f	95
4.14. DOS de los estados orbitales f en $x = 0.45 a$	96
4.15. Bandas de energía para el caso $x = 0.45 a$ y con distintos valores de U	97
4.16. Supercelda.	101
4.17. Gráfica del desplazamiento en fracciones del parámetro de la red contra la energía total del sistema. Cada curva es la parametrización cuadrática del conjunto de desplazamientos para cada valor de U	102

4.18. DOS de los estados f para $U=0, 0.2, 0.4$ Ry para diferentes valores de δ ; los estados α están graficados arriba y los estados β abajo de la línea. En (d) se muestran las densidades de estados f en la posición de equilibrio.	103
4.19. Densidad de carga para $\delta = 0.048 a$ y $U = 0$	105
4.20. Densidad de espín $f \alpha - \beta$ para $\delta = 0.048 a$ y $U = 0$	105
4.21. Densidad de espín $f \alpha - \beta$ para $\delta = 0.048 a$ y $U = 0.2$ Ry.	106
4.22. Densidad de espín $f \alpha - \beta$ para $\delta = 0.048 a$ y $U = 0.4$ Ry.	106
4.23. Isosuperficies de densidad de carga de 0.02 para $\delta = 0.048a$ y $U = 0$, en donde el color rojo representa los estados α mientras que las superficies azules representan los estados β	107
4.24. (a) DOS de los estados f del Eu^{2+} en ZnO:Eu^{2+} . (b) DOS Total del ZnO:Eu^{2+} . La resonancia en (b) aparece en la parte superior de la energía de Fermi y (a) muestra que está formado más por estados f del Eu; Los estados α se grafican por encima y los estados β por debajo de la línea.	112
4.25. Curvas de la energía total contra el desplazamiento δ	113
4.26. Mapas de contorno de carga del espín α con $\delta = 0.09$ casi en el mínimo de energía: (a) Eu^{+2} , (b) Eu^{+3} . Las zonas más oscuras pertenecen al átomo de Eu.	113
4.27. (a) DOS total del Zn^{2+} en el ZnO:Eu^{3+} (b) DOS total del Oxígeno en el ZnO:Eu^{3+} . (c) DOS total del cristal ZnO:Eu^{3+} . Los estados α se grafican por encima y los estados β por debajo de la línea.	114
4.28. (a) DOS total de los f en el ZnO:Eu^{3+} (b) DOS para el orbital f número 137 en el ZnO:Eu^{3+} . (c) DOS para el orbital f número 138 en el ZnO:Eu^{3+} . En (b) aparece en la zona de conducción correspondiente a un orbital α . En (c) no aparece. Aquí la resonancia corresponde a un estado no ocupado relacionada con la configuración electrónica f ; Los estados α se grafican por encima y por debajo de la línea los estados β	115

Resumen

Los cristales con impurezas tienen su aplicación más importante en la construcción de dispositivos ópticos, sobre todos aquellos que sirven como amplificadores de luz. Las tierras raras son centros ópticamente activos por los cual son ideales para ser las impurezas dentro de un sistema cristalino. Las diferentes fenomenologías que ocurren por la presencia de las tierras raras con sus orbitales $4f$ son aún un reto al estudio de estos sistemas con las herramientas teóricas y computacionales que existen hoy en día. Sin embargo, esto no quiere decir que no se puedan estudiar estos sistemas, aunque de una manera limitada, y obtener conclusiones que sirven para entender mejor las fenomenologías que exhiben.

Por esta razón, en esta tesis se tomó como objeto de estudio el compuesto semiconductor ZnO dopado con un átomo de Eu como impureza sustitutiva. Dentro de la investigación en dicho material, se pudo observar la presencia de un estado energético resonante sobre el nivel de Fermi, el cual se asocia a una resonancia tipo Kondo.

Esta investigación se divide en tres etapas fundamentales. La primera es la de escoger un modelo adecuado de supercelda que se adecue a los recursos computacionales a los que tenemos acceso e igualmente refleje en cierta medida las propiedades del ZnO:Eu como un sistema con impureza. En la segunda parte se trata de hacer un primera aproximación para simular la relajación geométrica del sistema debido a la inclusión del átomo Eu, al desplazar en una sola dirección sólo uno de los oxígenos vecinos. En estas dos partes se analizan las densidades de estado obtenidas por me-

dio de los cálculos realizados con el código WIEN2k, el cual nos permite hacer una corrección a la teoría estándar de los Funcionales de la Densidad(DFT) por medio del método LDA+U que considera la fuerte correlación existente causada por los orbitales $4f$ del Eu. En la tercera parte se trata de un relajación más realista del medio que rodea al ion Eu suponiendo el proceso de “respirado” al desplazar los cuatro oxígenos vecinos más cercanos del átomo de europio con el fin de encontrar la posición más estable de los oxígenos al percibir la presencia de la impureza. Se consideran también los dos estados de carga de dicho ion. En esta parte se hace un análisis de las densidades de estados (DOS) obtenidas y así mismo de las densidades de carga que resultan alrededor de cada átomo de la celda. Aquí se usaron los códigos WIEN2K y CRYSTAL06-LCAO [39], buscando una afinidad cualitativa en los resultados de ambos códigos en la región donde la comparación resulta significativa y refuerza la elección de las metodologías empleadas. En el caso de CRYSTAL06 para poder manejar la fuerte correlación presente en el sistema se usaron los funcionales híbridos. Los resultados obtenidos se enfocan en el análisis de la aparición de la resonancia tipo Kondo en la energía de Fermi de la densidad de estados de los orbitales f del sistema.

Debe de entenderse que la investigación aquí realizada presenta un fuerte énfasis en las metodologías computacionales numéricas de la actualidad. Es claro que no contiene largos desarrollos algebraicos y/o analíticos, y tampoco presenta discusiones profundas de ideas y conceptos físicos. Aún más, no tiene un carácter experimental evidente. Sin embargo, como es el caso para estas metodologías, se hace un esfuerzo para relacionar tanto los modelos que se presentan y resuelven con las teorías físicas que sustentan las aproximaciones utilizadas en los códigos, así como los resultados obtenidos con los datos que se conocen de los experimentos correspondientes. Dicho de manera sencilla, estamos haciendo experimentos computacionales.

Abstract

The most important application of crystals with impurities is in the construction of optical devices, specially those used as light amplifiers. Rare earths are active optical centers perfect to be use as impurities in crystalline systems. Various phenomena occurring due to the $4f$ orbitals in rare earths are challenging to study with the current theory and computational tools available nowadays. Nevertheless, this does not mean that these systems cannot be studied, albeit in a limited way, and achieve useful conclusions to better understand these kind of phenomena.

For this reason, the object of study in this thesis is the semiconductor compound ZnO with an Eu atom as an substitutive impurity. In the research of this material, the presence of a resonant energetic state could be observed at the Fermi level, which is associated with a Kondo-like resonance.

This research work is divided in three fundamental stages. The first one is related to choosing an appropriate supercell model that is adequate for the computational resources available and, at the same time, it provides a good approximation for the properties of the ZnO:Eu as a system with an impurity. In the second part, as a first approximation is made to simulate the geometrical relaxation of the system due to the inclusion of the Eu atom, by moving a neighboring Oxygen atom in a direction along a single axis. In both of these parts, the densities of states are obtained through the computational code of WIEN2k. This code allowed us to make a correction to the standard density functional theory (DFT) with the LDA+U method which considers

the strong correlation due to the $4f$ orbitals of the Eu. In the third part we introduce a more realistic relaxation of the medium surrounding the Eu ion by supposing a “breathing mode” where the four nearest Oxygen neighbors of the Europium atom are moved to their most stable configuration due to the effects of the impurity. The two states of charge of this ion are also considered. In this part, an analysis of the generated densities of states (DOS), as well as the charge densities in the vicinity of each atom in the cell, is performed. For this the WIEN2K and CRYSTAL06-LCAO codes [39] were used, looking for a qualitative agreement of the results obtained in both codes for the region where the comparison is significant and thus reinforcing the validity of the chosen methodology. In the case of CRYSTAL06, in order to handle the strong correlation presented in the system, hybrid functionals were used. The obtained results are focused in the analysis of a Kondo-like resonance which appears at the Fermi level of the density of states of the f orbitals of the system.

It is important to note that the research work presented here has a strong emphasis on the application of numerical computational methodologies available today. It is clear that it does not contain large analytic or algebraic developments, neither it delves into deep discussions of ideas or concepts in Physics. Furthermore, it does not evidently follow an experimental approach. Nevertheless, just like in these alternative methodologies, a significant effort is made to relate the models discussed and analyzed with theories in Physics, which substantiate the approximations implemented in the codes, with the experimental data obtained in corresponding studies. To put it simply, this is a work of computer experiments *in silico*.

Capítulo 1

Introducción

Entre los fenómenos que más han llamado la atención a la humanidad destacan los relacionados con la interacción de la luz con la materia. Este interés ha dado lugar a aplicaciones tecnológicas importantes como láseres¹; detectores de radiación infrarroja que se emplean en los artículos caseros como controles remotos; algunos aparatos de medición en experimentos de física de altas energías [92]; instrumentos médicos como el tomógrafo (PET)²; fuentes luminosas que consumen poca energía como los LEDs³ y lámparas fluorescentes frías; pantallas de alta resolución como son las LCD⁴, FED⁵ [139] y VFD⁶ [74, 113] por mencionar algunas.

Entender los detalles de la interacción luz-materia es parte de muchas disciplinas de la ciencia, que pueden ir desde la Química y la Física del Estado Sólido, hasta la espectroscopía, etc. Además de que el tratamiento de los conceptos e ideas necesarias para su entendimiento va adquiriendo cada vez una mayor profundidad. Esto es fácil de vislumbrar cuando se describe la evolución que han tenido los modelos con que se analizan los fenómenos ópticos. Con la llegada de la Mecánica Cuántica en general y la Teoría de Campo en particular, se sabe ahora que la luz y las partículas deben

¹Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

²Positron Emission Tomography.

³Light Emitting Diodes.

⁴Liquid Crystal Display.

⁵Field Emission Display.

⁶Vacuum Fluorescent Displays.

entenderse en el mismo contexto, aunque para ciertos fenómenos aún pueden seguirse tratamientos menos avanzados. De esa forma principios sencillos quedan vigentes sólo en el tratamiento de algunas aplicaciones. Tal es el caso, por ejemplo, de las llamadas reglas de Bohr [21]:

Si un sistema microscópico tiene varios niveles de energía, podrán realizarse transiciones entre ellos siempre y cuando el medio ambiente proporcione o quite la energía necesaria para satisfacer el principio de conservación de la energía. En el caso de átomos, moléculas y sólidos, esa energía llega o sale en forma de fotones de luz, sucediendo entonces lo que se conoce empíricamente como la absorción o emisión de luz.

Por tanto, en la búsqueda de entender esos mecanismos en sistemas conocidos, se involucra el cálculo de las energías posibles que puedan tener los sistemas considerados. Estos cálculos se realizan, en general, resolviendo la ecuación de Schrödinger y el cálculo de las probabilidades de dichas transiciones por medio de las funciones de onda que se obtienen de la misma solución.

De esa forma aparece dentro de la Física Atómica y Molecular, así como dentro de la Química Cuántica, la búsqueda de metodologías para encontrar la solución aproximada de la ecuación de Schrödinger de la manera más rápida y eficiente. Actualmente existe una gran variedad de códigos computacionales que realizan estos cálculos aprovechando las ventajas numéricas de las máquinas actuales, junto con el gran desarrollo de diversas teorías y aproximaciones teóricas que emanan de la comunidad científica.

En los últimos años ha crecido dentro del campo aplicado de la física el interés por el diseño de nuevos materiales capaces de tener un buen funcionamiento en la detección de radiación, lo cual requiere de un entendimiento teórico más profundo de la física y química involucrada en estos compuestos con propiedades luminiscentes. Dichos detectores se les denominan centelladores, los cuales se caracterizan por estar constituidos por compuestos inorgánicos con propiedades luminiscentes capaces de transformar radiación ionizante en luz visible [143].

Las tierras raras (TR) han sido utilizadas ampliamente para activar materiales

luminiscentes y fotónicos. Se pueden mencionar por ejemplo las lámparas fluorescentes [97] basadas en fosfatos-lantánidos como material anfitrión [165]⁷, láseres de estado sólido, amplificadores ópticos en fibras ópticas, así como la fabricación de bocinas para equipos de sonido portátiles debido a sus propiedades magnéticas [97].

Las aplicaciones mencionadas implican transiciones electrónicas entre estados dentro de la configuración $4f^N$ de los iones trivalentes o divalentes de TR que se encuentran dopando a un material receptor cristalino. Las propiedades principales de los electrones $4f$ son que tienen estados muy localizados, además de que presentan un acoplamiento débil con los electrones de los ligandos y con las vibraciones de la red. Sus propiedades espectroscópicas incluyen la estructura de sus niveles de energía y la dinámica de las transiciones electrónicas de los iones de TR en un sólido, lo cual es importante para conocer las propiedades ópticas de un dispositivo activado con TR.

Los iones de TR o Lantánidos se forman por la ionización de un número de electrones de los átomos situados en la tabla periódica después del lantano, desde el átomo de cerio con número atómico 58, hasta el átomo de iterbio con número atómico 70 [149]. Estos átomos se incorporan comúnmente en un cristal en su forma iónica trivalente o divalente [126]. Por lo tanto, existe una diferencia entre la configuración electrónica del estado base del átomo neutro $[Xe]f^N6s^2$ y la configuración electrónica del estado base $[Xe]f^{N-1}5d^16s^2$ que se encuentra en un estado sólido metálico, donde el caso trivalente predomina. En general, los iones trivalentes de los lantánidos tienen una configuración electrónica externa $5s^25p^64f^N$ donde N varía de 1 (Ce^{3+}) al 13 (Yb^{3+}). Donde los electrones $4f^N$, de hecho, son los electrones de valencia que son responsables de las transiciones ópticas. En este caso trivalente, las transiciones en su mayoría ocurren entre los estados $4f$ (intra- $4f$), lo cual no sucede en el caso puramente atómico. Muchas de las líneas espectrales se deben a las transiciones entre los estados originales de los iones libres que fueron abiertas o desplegadas de su interacción con las cargas de la red. Este desplegado sirve como medida de la interacción con el campo cristalino. En el caso atómico, como se mencionó, las

⁷Un ejemplo más, son las lámparas tricromáticas fluorescentes que emiten luz blanca por la mezcla de 3 colores de luz producidos por fosforos de tierras raras, siendo más eficientes que las lámparas fluorescentes convencionales [99].

transiciones $4f$ son prohibidas por la regla de selección de paridad (Regla de Laporte). En el caso de sistemas cristalinos existen interacciones adicionales con el campo cristalino o con la vibración de la red que hacen posible la mezcla de estados de paridad diferente dentro de los estados $4f$, rompiendo así la prohibición impuesta por la regla de selección de Laporte. Se puede decir que, en general, la regla de Laporte se sigue cumpliendo en ambientes locales con simetría de inversión [69, 149]. Hay pocos casos donde las transiciones son debidas principalmente por la interacción cuadrupolar eléctrica que son energéticamente iguales a las dipolares magnéticas (como en el ion Mn^{2+} [24]).

En principio esto mismo se aplica para el caso de iones divalentes de TR. El cambio en la valencia causa cambios en el espectro óptico. El hecho que exista un electrón f más provoca que el radio iónico sea más grande, causando que haya una separación más pequeña entre los niveles de energía de los electrones $4f$ y $5d$. Esto hace que las transiciones ópticas se den entre $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$, las cuales se mueven a energías menores comparadas respecto a las que se encuentran en el caso de iones trivalentes. Estas transiciones no son prohibidas por la paridad como lo son las transiciones intra- $4f$ [69]. Como los estados $5d$ presentan una naturaleza menos localizada y con un acoplamiento más fuerte a las vibraciones de la red, dichas transiciones son más fuertes que las transición $4f^N \rightarrow 4f^N$. Las propiedades espectroscópicas de la configuración $4f^{N-1}5d$ son influidas más fuertemente por las vibraciones de la red, por lo tanto, las transiciones de los estados $4f^N$ y $4f^{N-1}5d$, a través de la emisión o absorción de fotones, se espera posean características diferentes a las transiciones dentro de la configuración $4f$ [97], por lo que se observan bandas intensas y anchas de emisión y absorción. Las propiedades electrónicas que se mencionaron y que caracterizan a la transición $4f^N$ a $4f^{N-1}5d$, han sido de gran importancia en los últimos años por su aplicación en centelladores rápidos y en fuentes láser ultravioleta. Estas propiedades son esenciales no sólo para la espectroscopía, sino para la caracterización de materiales y la comprensión de los niveles electrónicos de las TR.

Los electrones que se encuentran en la capa $4f$ parcialmente ocupada, se encuentran blindados para interactuar de manera débil con los ligandos por los electrones en las capas $5s$ y $5p$ y, por lo tanto, tienen una pequeña participación en la formación del enlace químico (Dieke y Crosswhite [36]), por lo que en el estado condensado

conserva muchas de las propiedades de la configuración de un átomo libre. Los orbitales $4f$ son mucho menos extendidos espacialmente que los orbitales $5s$ y $5p$, por lo tanto, las transiciones electrónicas entre los estados $4f$ son líneas agudas y delgadas, no anchas (como con las capas d); es decir, tiene un espectro con características tipo atómico. Para establecer la estructura de los niveles de energía en la espectroscopía de estado sólido de las TR, primero se emplea la teoría cuántica atómica y segundo se toma en cuenta el efecto del campo eléctrico producido por el medio cristalino que desdobra dichos niveles. De ahí que los estados localizados f que participan en el enlace son explicados bajo la *teoría de campo cristalino* (Wybourne [163], D.J.Newman y B.K.C.Ng [37]). Usando técnicas efectivas de operadores y métodos de parametrización, la teoría de campo cristalino fue desarrollada bajo las mismas eigenfunciones base del operador Hamiltoniano efectivo para las interacciones de un ion libre.

En 1949, Giulio Racah desarrolló una de las técnicas espectroscópicas para evaluar los niveles de energía atómicos, que consiste en calcular los elementos de la matriz de energía de los operadores tensoriales del momento angular electrónico, para lo cual se tubo que definir y diagonalizar el operador Hamiltoniano efectivo con las funciones base de un Hamiltoniano de campo central. Una parte esencial del método de operadores efectivos es el determinar los elementos de matriz irreducibles de los operadores tensoriales usando el teorema de Wigner-Eckart [97]. Desde entonces se han hecho varios desarrollos, particularmente para las aplicaciones del método de operadores efectivos a la espectroscopía de las TR, como es el caso de la teoría de Judd-Offelt [77, 112]. Esta teoría se basa en desarrollar en términos perturbativos una expresión para la intensidad de absorción y emisión de un dopante dentro del potencial cristalino, considerando las perturbaciones del medio sobre las soluciones del ion libre. Usando consideraciones de simetría fundamentales se obtienen expresiones que dependen de pocos parámetros de ajuste que se pueden obtener de algunas mediciones experimentales.

Sin embargo, debido a las interacciones electrónicas que existen dentro de un sólido, muchos de los mecanismos que influyen a los estados electrónicos de los iones de TR no pueden ser calculados desde el punto de vista actual de la teoría del campo cristalino. Teóricamente es más complicado evaluar los parámetros del campo cristalino que predecir el número de niveles de energía para cada estado de un ion

libre. Un método empírico hasta el momento es la manera más efectiva para evaluar los parámetros del campo cristalino, mientras que un modelado fenomenológico y cálculos *ab initio* de las interacciones entre los ligandos y el ion, nos pueden dar una guía teórica para el análisis.

Desde el punto de referencia teórico, los cálculos *ab initio* para encontrar la estructura electrónica de los niveles de energía de un sistema cristalino ha avanzado significativamente a la par con el rápido desarrollo computacional, lo cual nos brinda un indicio de que existe un potencial para aplicaciones futuras. Sin embargo, los cálculos *ab initio* para el desdoblamiento del campo cristalino de los estados f^N no han podido alcanzar la exactitud de los desdoblamientos observados del campo cristalino [97].

Las TR forman parte de muchos materiales con aplicaciones importantes, ya que algunas veces son los componentes principales que apoyan la propiedad deseada para la construcción de algunos dispositivos ópticos, principalmente en aquellos que sirven como amplificadores de luz y como detectores de radiación. Al igual podemos ver que estos iones se encuentran en imanes fuertes, superconductores o materiales cerámicos. Si se quieren hacer nuevos descubrimientos relacionados con las propiedades de las TR, hay que tomar en cuenta dos tendencias de los últimos años. La primera, donde la evidencia experimental ha llevado a encontrar algunas propiedades asombrosas de estos elementos en materiales ultra puros (este problema que es mejor conocido dentro de la investigación de semiconductores). Este tema es muy importante en las propiedades ópticas porque la luz es dispersada o atrapada por impurezas y la emisión o la transferencia de energía puede ser seriamente perjudicada por los defectos. La segunda tendencia opuesta usa una estructura con una combinación de diferentes elementos para generar propiedades inusuales, especialmente de índole eléctrica. Los ejemplos más importantes de ellos son los óxidos superconductores o estratos ferroeléctricos de óxidos de perovskitas.

En ambos casos los niveles de energía involucrados en las primeras transiciones que absorben o emiten luz son básicamente los que se generan por la presencia del ion dopante dentro de la matriz cristalina del anfitrión. Para la correcta predicción del funcionamiento de estos materiales, es muy importante conocer los valores numéricos

de las energías y las funciones de onda involucradas. Es sorprendente que con todos los avances actuales en los métodos numéricos y las tendencias asociadas, el problema de encontrar esos valores en general no se ha podido resolver completamente desde un punto de vista *ab initio* puro y que aún se sigan utilizando enfoques semiempíricos que datan de casi hace 40 años (Judd. [77] y Ofelt. [112]).

La intención de ser capaces de predecir materiales nuevos en los que no se puedan hacer mediciones previas, es una de las razones principales para la búsqueda de un método *ab initio* que no involucre parámetros experimentales.

En el estudio de las impurezas es natural hacer referencia a los semiconductores quienes, a pesar de haber sido estudiados por más de 60 años, requirieron de las últimas dos décadas para ser finalmente descritos de una manera comprensiva. Esto ha ocurrido gracias al desarrollo computacional de los últimos años, así como a los algoritmos teóricos que ofrecen buenas aproximaciones a las soluciones del problema intratable de muchos cuerpos.

Los estudios de materiales semiconductores—cuyas propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, magnéticas son casi controladas en su totalidad por sus defectos—son relativamente recientes. Estos fueron estudiados sistemáticamente a partir de la segunda guerra mundial, teniendo como primer objetivo el crecimiento de cristales puros de *Ge* y *Si*, donde se trata de remover el mayor número de defectos. El segundo objetivo fue la manipulación de la conducción en el material al añadir ciertas impurezas que controlen el tipo y concentración de los portadores de carga, lo cual involucró la teoría para entender cuantitativamente tanto como sea posible la física involucrada. Sin embargo, por mucho tiempo la teoría ha ido más lenta que el trabajo experimental y las aproximaciones eran muy drásticas para poder obtener una predicción cuantitativa.

Una característica de los defectos es que éstos rompen la simetría traslacional del cristal, lo cual hizo imposible cálculos realistas del material receptor hace medio siglo. Para poder manejar este tipo de estructuras en los cálculos teóricos se usaron pequeños cristales y clusters con un número relativamente pequeño de átomos. La verdadera incertidumbre en los cálculos proviene del pequeño número (muy pequeño comparado con aquel que corresponde a muestras reales, aún incluyendo a las na-

noestructuras) de ellos que se pueden manejar bajo las restricciones computacionales que se tienen.

En las primeras investigaciones sobre esta temática, la estructura del espacio real del defecto tenía que postularse con el fin de continuar con la teoría y el cálculo auto consistente (SCF) de los cálculos electrónicos, el cual estaba fuera de alcance. Durante las últimas dos décadas se ha dado énfasis en calcular la estructura real del defecto junto con el material receptor, realizando un proceso SCF para los cálculos electrónicos, los cuales han sido de gran utilidad para los experimentales.

El modelado de sólidos se facilita por su periodicidad para obtener una red cristalina, ya que los cálculos de alto nivel se pueden realizar en una celda primitiva. Esta ventaja en los sólidos desaparece cuando un defecto está presente y sufre una perturbación grande, sobre todo cuando uno de los niveles de energía del defecto se encuentran en la banda prohibida, lejos de las orillas de la banda. Por lo cual surge la necesidad de la construcción de clusters que se repiten periódicamente para obtener una red cristalina, con una supercelda y una zona de Brillouin. Estas redes no corresponden exactamente a la realidad física, pero permiten usar las técnicas del espacio k para mantener los niveles de esfuerzo de computo a niveles disponibles y accesibles. Esto ha permitido desde la década pasada que la teoría se vuelva cuantitativa en muchos aspectos. Hoy en día, los estudios teóricos pueden predecir configuraciones geométricas [90], densidades de espín y carga [67], espectros de vibración [10], propiedades eléctricas y otras cantidades observables con suficiente precisión para que sea útil en estudios experimentales e instrumentos científicos.

Una desventaja que aporta la periodicidad en estos sistemas, son las interacciones falsas de impureza-impureza y dispersión de los defectos-estados electrónicos inducidos. Así mismo, para el caso de las impurezas cargadas, se debe de introducir una carga de fondo que compense para evitar las divergencias electrostáticas en el cálculo. Estos factores, junto con las limitaciones intrínsecas a los métodos y aproximaciones empleadas para obtener una estimación correcta de bandas prohibidas semiconductoras, plantea retos para cálculos cuantitativamente exactos y apropiadamente controlados [40].

Por lo tanto, un papel muy importante para la teoría y computación en el estudio

de los defectos es que éstos deben proporcionar medios para la interpretación confiable y robusta de los indicios observados por técnicas experimentales.

La herramienta de trabajo en la escala atómica para la ciencia computacional de materiales es la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) [102] basada en el trabajo de Hohenberg y Khon [66] así como de Khon y Sham [78]. Durante las últimas dos décadas los métodos de cálculo *ab initio* para la estructura electrónica se han desarrollado muy rápido, de manera que muchas de las propiedades importantes de los sólidos se pueden calcular sin ningún ajuste que provenga de los resultados experimentales [76]. Esta teoría también hace factible el estudio de impurezas y defectos, prediciendo sus estructuras y energías, su dinámica vibracional, sus propiedades ópticas y electrónicas, como se han observado en diferentes experimentos. La cantidad central en DFT es la densidad electrónica, donde el estado base de la energía total es un funcional de la densidad electrónica, obteniéndose por medio de la minimización vía la variación del funcional. En esta teoría, la energía cinética mecánica que forma parte del funcional de la energía total no se obtiene directamente de la densidad sino a través de un mapeo a un sistema auxiliar de un gas homogéneo no interactuante llamado *sistema de Khon-Sham*. También la energía electrostática de campo medio de Hartree es obtenida de la densidad, a igual que los términos restantes de la energía de intercambio y correlación, codificado en el funcional de intercambio-correlación (XC). Cualquier tipo de cálculo involucra la elección de algún funcional de intercambio y correlación como lo es la Aproximación Local de la Densidad (LDA) [123] o la Aproximación Local de la Densidad de Espín (LSDA), la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) [121], el intercambio completo de tipo Hartree-Fock, el intercambio apantallado, o un *híbrido* entre un funcional orbital no local y un funcional dependiente de la densidad, el cual define la exactitud física del cálculo.

La metodología que se empleará para el estudio de nuestros sistemas, como se mencionó anteriormente, será el uso del método de supercelda. Los cálculos de este método, sin embargo, tienen fuentes de errores que se deben resolver. La primera es el tratamiento cuántico adecuado de las interacciones electrón-electrón, que es dependiente de la elección del funcional de intercambio-correlación desde el punto de vista de DFT. En general para el caso del funcional LDA [123], se subestiman

los valores de la brecha prohibida de un semiconductor ya que no se toma en cuenta la autointeracción y la continuidad no física del funcional de energía de intercambio y correlación como función del número de ocupación. La segunda fuente de error es la descripción geométrica de la región del defecto. La tercera es la implementación numérica para resolver las ecuaciones de Khon-Sham en los ciclos autoconsistentes.

En esta tesis se emplearon dos códigos de estado sólido WIEN2k [17] y CRYSTAL06 [39]. Ambos códigos realizan cálculos *ab initio* de la estructura electrónica de sólidos. El primero de ellos lo hace por medio de cálculos autoconsistentes de las energías totales basados en el potencial completo no escalar relativista (FP⁸), utilizando la aproximación de Ondas Planas (Linealizadas) Aumentadas más orbitales locales ((L)APW+lo), usando la idea de *muffin tin* que consiste en dividir el espacio en dos zonas. La primera zona consiste en esferas centradas en los átomos, a las cuales no se les permite traslaparse con las esferas vecinas; y la segunda es la zona intersticial entre ellas. Éste es un buen esquema para resolver las ecuaciones de Khon-Sham de la DFT en donde se trabaja con el potencial de intercambio y correlación GGA [121] para el cual se obtienen estructuras estables y energéticas mejores que la aproximación LDA [123]. Por otra parte, CRYSTAL06 resuelve las ecuaciones de Hartree-Fock (HF) y las ecuaciones de Khon-Sham en el espacio k , en una, dos y tres dimensiones usando Combinaciones Lineales de Orbitales Atómicos (LCAO) para generar las funciones de onda del sistema.

Todas estas teorías y herramientas computacionales para el cálculo de la estructura electrónica de sólidos serán presentadas con mayor detalle en los subsecuentes capítulos. En el Capítulo 2 abordamos la motivación para estudiar estos sistemas debido a las diversas aplicaciones y fenómenos físicos que se derivan de la presencia de sus electrones f , como lo es la resonancia Kondo [86]. En el Capítulo 3 se hace una recopilación de las metodologías en el cálculo de las estructuras electrónicas de materiales, las cuales nos son útiles para llegar a nuestro objetivo particular que se focaliza en el estudio del cristal semiconductor ZnO dopado con Eu en modelos de supercelda que será tratado en el Capítulo 4. Finalmente en el Capítulo 5 se exponen las conclusiones de este trabajo.

⁸Full Potential.

Capítulo 2

Antecedentes

En este capítulo se abordará el tema de la motivación de la tesis, destacando la importancia tecnológica del estudio de materiales que poseen impurezas magnéticas de átomos lantánidos, en específico el sistema $ZnO:Eu$. Así mismo, se revisará la base teórica desarrollada en la literatura en los modelos para describir dichos sistemas con electrones fuertemente correlacionados. A lo largo de la tesis nos referiremos a diversos conceptos y fenómenos característicos de estos materiales sobre los cuales daremos en lo que sigue una breve introducción.

2.1. Motivación

Una de las motivaciones para el estudio de sistemas con impurezas de la serie de las tierras raras son las diversas aplicaciones tecnológicas que ellos dan lugar, como es el caso del láser YAG [142], materiales luminiscentes utilizados para la detección de la radiación [96, 134], lamparas fluorescentes catódicas frías de neón [19], amplificadores ópticos dentro las fibras ópticas [97], pantallas de alta resolución como son las LCD¹, etc. Así mismo la aparición de diferentes comportamientos inusuales en sistemas electrónicos fuertemente correlacionados como lo es el caso de la transición $\alpha - \gamma$ del Ce [42, 43], el efecto Kondo [81, 86], la transición Mott [107], superconductores de

¹Liquid Crystal Display.

alta temperatura como el CeCu_2Si_2 [130] y fermiones pesados [153], por mencionar algunos.

Uno de los motivos por el cual se escogió como objeto de estudio el ZnO:Eu^2 es debido a que en los últimos años ha existido un creciente interés en él, tanto en estudios fundamentales como en sus aplicaciones [72, 82, 104]. El óxido de Zinc (ZnO) es un semiconductor de bajo costo con una brecha prohibida directa de 3.35 eV a temperatura ambiente, y cristaliza en una estructura *wurtzita* hexagonal con $a = 3.25$ y $c = 5.2$ [118]. Esta propiedad lo hace un buen candidato como material receptor para iones de tierras raras que emiten en el intervalo del visible e infrarrojo. Por otro lado, los iones de tierras raras son buenos centros luminiscentes debido a sus intensas y estrechas líneas de emisión originadas por sus transiciones entre los niveles $4f$. Lo que es más, las películas de ZnO son más estables en ambientes de plasma de hidrógeno que otras películas de óxidos conductores como el óxido de estaño dopado con indio $\text{SnO}_2\text{:In}_2\text{O}_3$ (ITO)³. Estas ventajas despiertan un gran interés para aplicaciones prácticas como lo son las celdas solares [11], pantallas de alta resolución, detectores de radiación y varios dispositivos electrónicos [9, 73, 106, 117].

Es conocido que, en su mayoría, las tierras raras se presentan en su estado trivalente cuando se encuentran dentro de sólidos iónicos. Pero existen algunas pocas excepciones en donde se pueden encontrar tanto en su estado divalente como trivalente, como es el caso del europio, samario e iterbio [88], como se ilustra en el Cuadro (2.1). Los orbitales $4f^n$ se encuentran más internos en la estructura atómica que los $5s$ y $5p$, que actúan como un escudo ante la perturbación del campo cristalino. Esta característica ha ayudado para poder identificar las diferentes transiciones $f \rightarrow f$ de muchos iones de tierras raras, cuyas líneas de su espectro de absorción tienen la característica de presentarse como líneas muy estrechas.

Como se mencionó, el europio (Eu) se encuentra en dos estados de valencia Eu^{2+} y Eu^{3+} . En el caso del Eu^{2+} , su configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^7$ con su estado base $^8S_{7/2}$ es de carácter paramagnético—con un momento magnético efectivo de $\mu_{\text{eff}} = 7.9 \mu_B$ en calcogenuros con Eu [62, 160]—mientras tanto Eu^{3+} con una configuración

²Con el europio en su estado iónico divalente así como trivalente.

³Según sus siglas en inglés, *indium-tin oxide*.

Las Tierras Raras y Algunas de Sus Propiedades Básicas

Número Atómico	Elemento	Configuración	Término	Radio Iónico	Configuración	Término
		Electrónica TR ³⁺	Base TR ³⁺	TR ³⁺ (Å)	Electrónica TR ²⁺	Base TR ²⁺
57	lantano	4f ⁰	¹ S ₀	1.15		
58	cerio	4f ¹	² F _{5/2}	1.02		
59	praseodimio	4f ²	³ H ₄	1.00		
60	neodimio	4f ³	⁴ I _{9/2}	0.99		
61	prometio	4f ⁴	⁵ I ₄	0.98		
62	samario	4f ⁵	⁶ H _{5/2}	0.97	4f ⁶	⁷ F ₀
63	europio	4f ⁶	⁷ F ₀	0.97	4f ⁷	⁸ S _{7/2}
64	gadolinio	4f ⁷	⁸ S _{7/2}	0.97		
65	terbio	4f ⁸	⁷ F ₆	1.00		
66	disprosio	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	0.99		
67	holmio	4f ¹⁰	⁵ I ₈	0.97		
68	erbio	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	0.96		
69	tulio	4f ¹²	³ H ₆	0.95		
70	iterbio	4f ¹³	² F _{7/2}	1.94	4f ¹⁴	¹ S ₀
71	lutecio	4f ¹⁴	¹ S ₀	1.93		

Cuadro 2.1: Frecuentemente se usa la convención de la *unidad de energía* cm⁻¹ en unidades más comunes: 1cm⁻¹=2.98 x 10¹⁰(1/sec) = 1.439 (K)= 1.240 x 10⁻⁴ (eV). Esta tabla proviene del libro de Hüfner [69].

electrónica $[Xe]4f^6$ con un estado base no magnético del estado base 7F_0 y muestra paramagnetismo tipo Van Vleck débil [148]. El estado trivalente se crea cuando un electrón de la capa localizada $4f$ se traslada a los estados de valencia deslocalizados, donde puede tomar parte en el enlace. Generalmente, las líneas de absorción y de emisión del Eu^{3+} han mostrado una dependencia del material anfitrión cuando existe covalencia (como en el caso de los óxidos semiconductores), mostrando un efecto del campo cristalino sobre los estados excitados involucrados en las transiciones [62]; aunque en el caso particular de cristales iónicos esa dependencia es mucho menor.

En este punto es conveniente mencionar que el espectro de absorción de los átomos se debe a las diferentes transiciones entre el nivel de energía del estado base y los diferentes niveles de energía excitados. El coeficiente de absorción en cada longitud de onda es proporcional a la probabilidad de transición relacionada con cada transición correspondiente. La probabilidad de transición debida a la interacción del sistema con el campo electromagnético, es ya sea de carácter *dipolar eléctrico* o *magnético*. En el primer caso tenemos que la interacción del momento dipolar eléctrico con el campo eléctrico de la radiación incidente, nos lleva a que las transiciones permitidas son aquellas donde los estados iniciales y finales, i.e. las funciones de onda inicial y final, tienen diferente paridad. Recordando que la paridad de un estado está dada por $(-1)^l$, con l el momento angular orbital, esta es la *Regla de selección de Laporte*. En cualquier caso, algunos centros ópticos en algunos cristales no cumplen rigurosamente esta ley.

En el caso de que una transición sea prohibida por un proceso dipolar eléctrico, aún es posible observar líneas de emisión o absorción inducidas por una transición dipolar magnética. Esto se debe a que el momento dipolar magnético es una función par; las transiciones dipolares magnéticas son permitidas entre estados con la misma paridad, y se prohíben cuando los estados tienen diferente paridad. Como consecuencia, una transición dipolar eléctrica prohibida es permitida por un proceso dipolar magnético y viceversa. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que las transiciones dipolares magnéticas son más débiles que las dipolares eléctricas.

Además de las reglas de selección entre las configuraciones electrónicas de iones libres, es importante mencionar aquellas provenientes de otros ordenes de interacción,

como las interacciones electrón-electrón y espín-órbita:

- Para ^{2S+1}L términos (i.e. estados donde el espín total es S y el momento total angular es L son buenos números cuánticos), las transiciones permitidas son $\Delta S = 0$ y $\Delta L \neq 0$.
- Para $^{2S+1}L_J$ estados (i.e. estados donde $J = L+S$ es un buen número cuántico), la regla de selección es $\Delta J = \pm 1, 0$ pero está prohibida $J = 0 \rightarrow J = 0$.

En el caso de un cristal, se deben corregir estas reglas tomando en cuenta el verdadero campo eléctrico local que actúa sobre los electrones de valencia de los centros de absorción, debido a la onda electromagnética entrante. Este campo eléctrico local, puede ser diferente al campo eléctrico promedio en el medio que hemos considerado en el caso de iones libres. Para tomar en cuenta este efecto, se introduce el cuadrado de la proporción entre el campo eléctrico local y el campo promedio en la expresión de la probabilidad de transición.

Un segundo efecto que debe de tomarse en cuenta, es que las funciones de onda inicial (estado base) y final (estado excitado), ya no son aquellas del ion libre sino las del ion en el cristal. Por lo cual, las reglas de selección establecidas arriba deben modificarse. Un ejemplo de ello es la regla de Laporte, que puede verse fuertemente afectada pues l deja de ser un buen número cuántico.

Afortunadamente, las reglas de selección se pueden establecer por consideraciones de teoría de grupos. No obstante, podemos decir en general que la regla de Laporte se sigue cumpliendo en ambientes locales con simetría de inversión. Esto es porque en estas simetrías las eigenfunciones preservan el carácter de paridad de las eigenfunciones de ion libre. Sin embargo, con centros sin simetría de inversión algunos términos del campo cristalino en el Hamiltoniano presentan mezcla con estados pertenecientes a otras configuraciones electrónicas; por lo que las eigenfunciones no tienen una paridad bien definida y la regla de Laporte ya no es válida [149].

Regresando al caso particular del europio, en la Fig.(2.1) que fue tomada del libro de Ronda [133] capítulo 3.3, se explica que las líneas angostas horizontales representan estados de energía de los niveles $4f$. El área sombreada representa estados

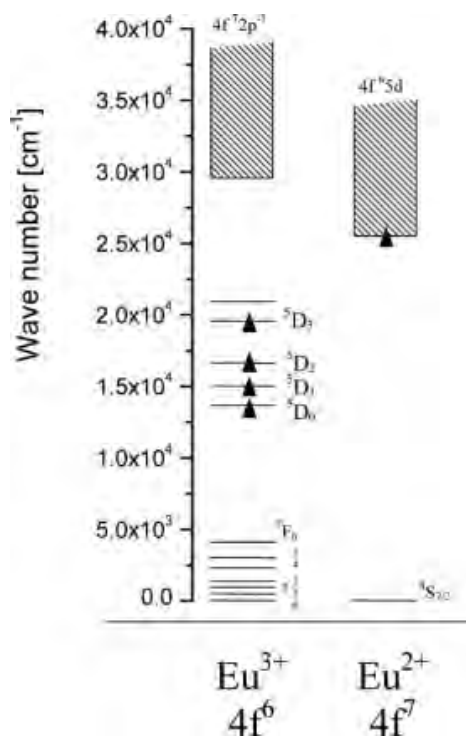


Figura 2.1: Diagrama de los niveles de energía del Eu^{2+} y Eu^{3+} . El eje de la energía es representativo para iones en redes oxídicas [133].

de amplia transferencia de carga en el caso del Eu^{3+} , mientras que para el Eu^{2+} representa el intervalo en donde se encuentran las dos componentes de la configuración $4f^6 5d^1$, las cuales aparecen debido al desdoblamiento de los orbitales $5d$ por el campo cristalino [2]. Los triángulos indican los niveles desde los cuales las transiciones radiativas pueden ocurrir. Para el Eu^{2+} la banda $5d$ cubre casi todos los niveles $4f$, llevando a un amplio espectro de emisión encontrado en varias redes, cubriendo el espectro visible completo, extendiéndose dentro de la región UV. La longitud de onda de emisión está determinada por la posición de los niveles $4f^6 5d^1$, los cuales dependen de la intensidad del campo cristalino.

La luminiscencia del Eu^{3+} proviene de las transiciones entre los niveles $4f$, debidas principalmente a las interacciones dipolares eléctricas y magnéticas. Las transiciones dipolares $f-f$ en la red cristalina son prohibidas, como ya se mencionó, por

la regla de paridad. Esa prohibición se hace flexible por la mezcla de esos orbitales con otros de paridad diferente, debido a la acción de un componente impar del campo cristalino. La intensidad de una transición dipolar depende fuertemente de la simetría del sitio en el cristal anfitrión. Las transiciones dipolares magnéticas f - f no se ven muy afectadas por esa simetría ya que son permitidas por la paridad. Si el ion ocupa un sitio en el cristal con simetría de inversión, las transiciones ópticas entre las configuraciones $4f$ están estrictamente prohibidas como transiciones dipolares eléctricas, éstas sólo pueden ocurrir como transiciones dipolares magnéticas, las cuales obedecen la regla de selección $\Delta J = 0, \pm 1$. Si no hay simetría de inversión, la transición dipolar eléctrica ya no es prohibida estrictamente, ya que las componentes impares del campo cristalino pueden mezclar los estados de paridad opuesta dentro de los niveles configuracionales $4f$. Las transiciones con $\Delta J = 0, \pm 2$ entonces aparecen. Por lo tanto las líneas de emisión del Eu^{3+} corresponden a transiciones desde el nivel excitado 5D_0 a los niveles 7F_J ($J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) de la configuración $4f^6$. La transición $J = 0$ a $J = 0$ está prohibida, por que el momento orbital angular total no cambia [18, 48, 157].

2.2. La Fuerte Correlación Electrónica

Hasta el momento no se ha terminado de aclarar completamente el significado de la fuerte correlación electrónica y cuál es su importancia en la física de materia condensada, por lo que en esta sección sólo se darán de manera breve sus aspectos relevantes para los objetivos de la tesis. Los sistemas con electrones fuertemente correlacionados son materiales donde las energías de interacción electrónica son comparables o dominantes sobre las energías cinéticas de los electrones, volviéndose suficientemente grandes de modo que transforman cualitativamente la física del medio [28]. Típicamente los materiales fuertemente correlacionados tiene las capas no llenas $3d$, $4f$ y $5f$ [84] con bandas muy estrechas y agudas. En estos sistemas ya no se puede considerar a ningún electrón como si estuviera en un campo medio del movimiento de los otros electrones, ya que el movimiento de un electrón afecta el movimiento del resto de ellos de manera complicada. Como consecuencia, el comportamiento de los electrones no está bien descrito por las teorías de un sólo

electrón, como la DFT con la aproximación del potencial de intercambio-correlación LDA (*Local Density Approximation*), por lo que se deben aplicar correcciones como es el caso del método **LDA+U** sobre el cual se abordará más adelante.

Podemos mencionar algunos ejemplos de sistemas fuertemente correlacionados:

- Cupratos superconductores, donde las interacciones entre electrones en la capa $3d$ localizada forma un aislante de Mott antiferromagnético, el cual muestra una temperatura de transición superconductor alta cuando está dopado [23, 32].
- Los sistemas donde los momentos magnéticos localizados generados por iones de tierras raras o de actínidos, transforman la conducta del metal en donde ellos están inmersos, generando cuasipartículas con masas efectivas del orden de 1000 veces la masa de un electrón libre, se les llaman fermiones pesados. Esto es debido a que la masa efectiva del electrón tiene la expresión $\left(\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)$; por lo tanto depende de la curvatura de las bandas en cierta dirección en el espacio de momentos k . En estos sistemas las bandas aparecen en general casi horizontales originando el efecto mencionado. Este tipo de sistemas exhiben un comportamiento de líquido de Fermi con una masa efectiva grande a baja temperaturas, pero a altas temperaturas se observa que tienen momentos libres. En el caso particular del efecto Kondo, a la temperatura por debajo de la cual un momento local aislado podrá ser apantallado por los electrones de conducción, mientras que la interacción Rudderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) caracteriza el acoplamiento inducido entre dos momento locales, se le llama *temperatura Kondo* [105]. Ésta depende de la densidad de estados sobre el nivel de Fermi que esta relacionada con la curvatura de la banda y, a su vez, determina la masa efectiva del electrón [65].
- La existencia de los fermiones pesados se ha confirmado por mediciones Haas–Van–Alphen en algunos compuestos. Un ejemplo de estos sistemas es el descubrimiento en 1979 por Steglich et al. del primer superconductor de fermiones pesados CeCu_2Si_2 que no puede ser explicado por la teoría de Bardeen, Cooper y Shrieffer (BSC) [127, 130].

- Los puntos cuánticos⁴, que son pequeñas albercas de electrones dentro de semiconductores que actúan como átomos artificiales. Cuando un voltaje es aplicado a uno de los electrodos del dispositivo, se controla el número de electrones, N , que están confinados en el punto. Si un número impar de electrones es atrapado dentro del punto, el espín total del punto es no cero con un valor mínimo de $S = 1/2$. Este espín localizado, inmerso entre dos mares de Fermi provenientes de los electrodos, simula el caso de un sistema como el cobalto en cobre, donde tiene lugar el efecto Kondo [86].

Como ya hemos mencionado, los materiales fuertemente correlacionados muestran propiedades no comunes que requieren de un nuevo lenguaje [3, 27] y del desarrollo de nuevas teorías para su entendimiento, como es el caso de la Teoría Dinámica de Campo Medio o *Dynamical Mean Field Theory* (DMFT) [84]. Dicha teoría, emplea la idea de resolver un problema de una impureza cuántica de un sólo sitio inmersa en un medio determinado auto-consistentemente. Esto lleva a un esquema intuitivo de la dinámica local de un problema cuántico de muchos cuerpos [105].

A continuación se dará una breve descripción, bajo el contexto de esta tesis, de algunos de los modelos teóricos que tratan de explicar la física de sistemas electrónicos fuertemente correlacionados en los cuales los momentos magnéticos localizados de impurezas en un material receptor, forman la fuerza impulsora básica de las correlaciones fuertes.

Cuando los electrones se localizan, pueden formar objetos cuya baja energía de excitación implican grados de momento de espín. En el caso más simple, tales *momentos magnéticos localizados* son representados por un sólo operador de espín:

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$$

donde $\vec{\sigma}$ denota las matrices de Pauli de los electrones localizados. Los momentos localizados se desarrollan por medio de funciones de onda atómicas altamente localizadas. Las funciones de onda más localizadas en la naturaleza ocurren dentro de la capa parcialmente llena $4f$ de los compuestos de tierras raras Fig.(2.2), tales como el

⁴También llamados *Single electron transistors*.

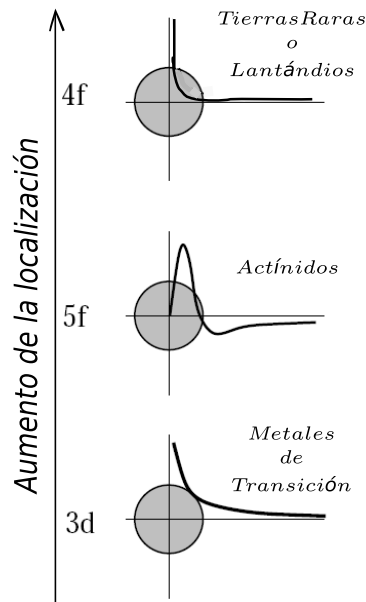


Figura 2.2: Esquematación de la localización de las funciones de onda atómicas $4f$, $5f$ y $3d$.

cerio (Ce) e iterbio (Yb). La formación de estos momentos locales también ocurren en los niveles localizados $5f$ de los átomos actínidos como el uranio y los niveles $3d$ un poco menos localizados de la primera hilera de los metales de transición. Dichos momentos son los que dan origen al magnetismo en aislantes, y en los metales su interacción con los portadores de carga móviles cambian de manera significativa la naturaleza del estado metálico vía el mecanismo llamado *Efecto Kondo* [28].

A pesar de que el concepto de momentos localizados fue empleado en las aplicaciones tempranas de la mecánica cuántica a la materia condensada, un entendimiento teórico de la formación de estos momentos no se desarrolló hasta principios de los años sesenta, cuando los experimentales pudieron estudiar sistemáticamente impurezas en metales, ya que hasta ese entonces desarrollaron técnicas que les permitieron controlar la concentración de las impurezas magnéticas en el intervalo de partes por millón requeridas para el estudio de impurezas individuales. Por esta razón, Anderson [4] en 1961 fue el primero en proponer un modelo teórico para este tipo de sistemas, en donde identificó que las interacciones entre los electrones localizados son

las fuerzas impulsoras que provocan la formación de momentos locales.

2.2.1. Modelo de Kondo y Modelo de Anderson

El efecto Kondo fue observado primero por los experimentales, quienes han reportado anomalías en el comportamiento de la resistividad a bajas temperaturas de sistemas metálicos no magnéticos que contienen impurezas magnéticas, las cuales poseen un momento de espín diferente a cero. Tales impurezas pertenecen a átomos con campos d o f parcialmente llenas. En el caso de impurezas de origen no magnético, se observó que la dispersión electrónica sólo aportaba una contribución a la resistividad independiente de la temperatura. Sin embargo, en el caso de impurezas magnéticas aparece un mínimo en la curva de la resistividad en función de la temperatura, y posteriormente la curva sigue una trayectoria a valores mayores como lo muestra la curva roja en la Fig.(2.3). Este fenómeno fue explicado por Kondo [81] en 1964 por medio de un apantallamiento del espín de la impureza provocado por la banda de conducción. Él fue el primero en reconocer que la dispersión que provoca el cambio de espín de la impureza del estado α (arriba) al β (abajo) o viceversa, es el causante del comportamiento inusual a bajas temperaturas. El Hamiltoniano modelo que propuso Kondo, escrito de manera más abreviada y el cual trata de expresar todas las interacciones importantes en éste fenómeno, es de la forma [81, 100]:

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - J \sum_i \vec{s}(i) \cdot \vec{S}_{fi} \quad (2.1)$$

siendo el primer término la energía cinética de los electrones de conducción y el segundo es una interacción de tipo Heisenberg, que expresa la dispersión entre el espín de la impureza en el sitio i , \vec{S}_{fi} y el espín del electrón de conducción $\vec{s}(i)$ en el sitio de impureza. J es la constante de acoplamiento de intercambio, que cuando su valor es menor que cero ($J < 0$) la interacción que se manifiesta es de tipo antiferromagnético. En éste sentido se dice que el espín del electrón apantalla al espín de la impureza cuando tiende a alinearse en forma antiparalela a \vec{S}_{fi} .

Con este Hamiltoniano Kondo calculó la resistividad en función de la temperatura aplicando la teoría de perturbaciones hasta tercer orden en J , mostrando así que esta

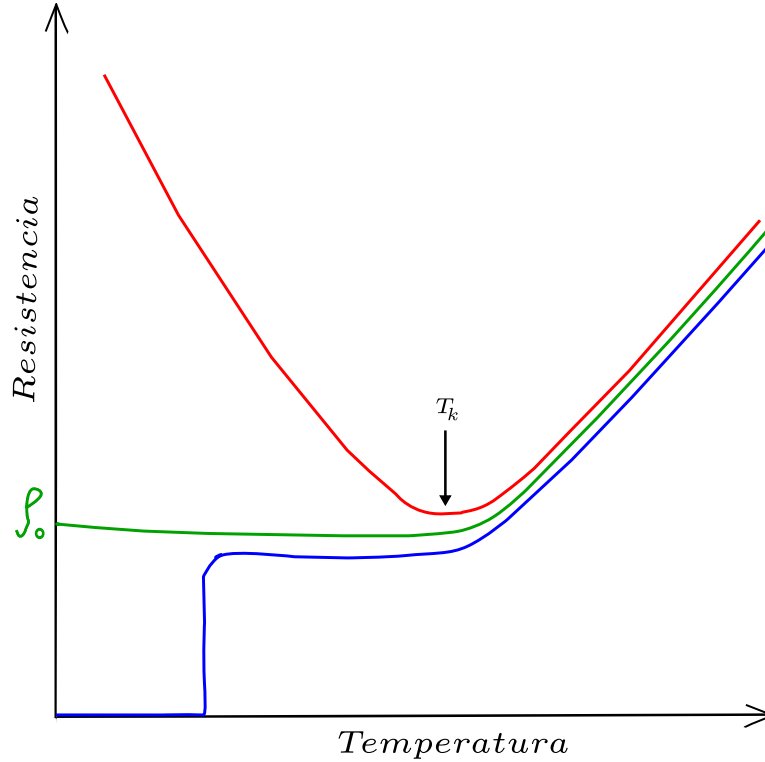


Figura 2.3: A medida que la temperatura de un metal baja, su resistencia disminuye hasta alcanzar una resistencia residual (verde). Algunos metales se vuelven superconductores a cierta temperatura crítica (azul). Sin embargo, en metales que contienen una pequeña fracción de impurezas magnéticas, como el caso del cobalto en cobre, los óxidos de cerio, la resistencia aumenta a bajas temperaturas debido al efecto Kondo (rojo) [86].

interacción lleva a una dispersión singular de los electrones de conducción cerca del nivel de Fermi obteniendo una contribución a la resistividad $\sim \ln(T)$. De esto obtuvo la siguiente expresión para la resistividad:

$$\rho(T) = \rho(E_F) \left[1 + 4JN(E_F) \ln \left(\frac{K_B T}{D} \right) \right] + bT^5 \quad (2.2)$$

en donde $N(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi, D el ancho de la banda de conducción. El término logarítmico es el que da lugar al *efecto Kondo*⁵.

⁵Para ver el desarrollo más detallado de 2.2 ver [65, 81].

El término logarítmico aumenta a bajas temperaturas para un acoplamiento anti-ferromagnético y, cuando se incluye con la contribución fonónica, es suficiente para explicar la resistencia mínima observada. Así, la impureza y la banda de conducción conforman un estado colectivo con espín total cero o singlete. Por otro lado, a temperaturas altas, la impureza se comporta como un espín libre que da lugar, por ejemplo, a una susceptibilidad magnética de tipo Curie-Weiss [8]. Esto da lugar a una nueva escala de energías determinada por la llamada temperatura de Kondo, que está dada por,

$$K_B T_k = D \exp \left\{ -\frac{1}{2N(E_F)|J|} \right\} \quad (2.3)$$

donde el número de estados sobre el nivel de Fermi está relacionado con la curvatura de la banda, y por lo tanto de las masas efectivas de los electrones, como ya se había mencionado. A temperaturas muy por debajo de la temperatura de Kondo, la formación del estado colectivo tiene como consecuencia la aparición de un pico en la densidad espectral cerca del nivel de Fermi que se le conoce como *resonancia Kondo* [86, 100].

El valor de la temperatura de Kondo es similar al de la temperatura a la que se observa el mínimo en ρ , T_{\min} , pero no es necesariamente igual, dado que T_{\min} depende levemente de la concentración de impurezas y T_k define una escala propia para una única impureza.

El desarrollo realizado por Kondo para obtener la ecuación (2.2) es válido sólo para temperaturas superiores a la de formación del estado singlete. Otro modelo para describir la interacción entre los estados localizados de la impureza y la banda de conducción es el modelo de Anderson.

Modelo de Anderson

Una impureza dentro de un metal se puede describir por un Hamiltoniano muy general que indique todas las interacciones importantes posibles entre los electrones

del sistema (N_e), como lo es

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) + V_{imp}(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i^{N_e} \lambda(\mathbf{r}_i) \mathbf{l}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_i \quad (2.4)$$

En este Hamiltoniano se considera la energía cinética de los electrones, el potencial periódico del metal receptor debido a los núcleos antes de introducir a la impureza, un término que exprese el potencial debido al núcleo de la impureza, la interacción coulombiana entre los electrones y la interacción espín-órbita que es una corrección relativista. Los cálculos de primeros principios basados en este tipo de Hamiltonianos son complicados de resolver debido a la fuerte interacción Coulombiana, la cual no se puede tratar por métodos perturbativos. El único método aparentemente factible en la actualidad es aquel donde se reduce el problema del movimiento de un sólo electrón dentro de un potencial promedio debido a todos los demás electrones, el cual debe de determinarse de manera auto-consistente [65]. En lugar del Hamiltoniano (2.4) se puede usar un modelo más sencillo que ignore las características que no son directamente relevantes para los cálculos que toman en cuenta los efectos debidos a la impureza. Una aproximación razonable que describe los electrones de conducción del material receptor es el Hamiltoniano

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (2.5)$$

donde $c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger}$ y $c_{\mathbf{k}, \sigma}$ son operadores de creación y aniquilación para los estados de Bloch $\phi_{\mathbf{k}, \sigma}(\mathbf{r})$ de vector de onda \mathbf{k} y componente de espín σ correspondientes al eigenvalor de la energía $\epsilon_{\mathbf{k}}$. A esta expresión se le pueden agregar otras interacciones como las debidas a los núcleos del sistema, el potencial cristalino, etc. De esa expresión, en principio debemos de poder obtener otros hamiltonianos considerando las condiciones especiales de cada sistema. Sin embargo, muchos autores prefieren tomar el camino de la fenomenología para seleccionar los términos que más convienen para estudiar los sistemas como lo son el caso del modelo de Anderson y de Kondo.

Un potencial local de la impureza puede ser lo suficientemente atractivo para inducir un estado ligado por debajo de la banda de conducción del metal anfitrión.

Un electrón en este estado se localizará en las cercanías de la impureza y su función de onda decaerá de manera exponencial en una distancia r de la impureza a medida que $r \rightarrow \infty$. Un potencial que no es lo suficientemente atractivo como para producir un estado ligado debajo de la banda de conducción tal vez tienda a localizar los electrones de conducción sólo por un tiempo en la vecindad de la impureza. Esto es debido a la dispersión resonante en el sitio de la impureza, el cual induce un pico delgado en la densidad de estados de la banda de conducción conocido como *estado ligado virtual de resonancia*. En tal estado los electrones de conducción se quedan una proporción relativamente grande de tiempo en la región de la impureza, pero éste no es un estado ligado porque las funciones de onda se convierten en estados de Bloch lejos de la impureza. Si tal resonancia ocurre en la región del nivel de Fermi, esto va a incrementar la contribución de impureza al calor específico y a la susceptibilidad paramagnética [65].

El estado ligado virtual de resonancia ocurre en los metales de transición o impurezas de tierras raras cuando los niveles d o f caen dentro de la banda de conducción del metal anfitrión. Existe un potencial efectivo debido al momento angular $l(l+1)/r^2$ en la ecuación de Schrödinger para el estado de momento angular l , cuyo efecto es localizar los estados con mayor momento angular para $l = 2, 3$ dentro de la barrera de potencial (ver los estados $4f$ en la Fig.(2.4) de modo que estos estados en un ion de impureza simulan los estados atómicos d o f . De esta manera habrá una probabilidad para el electrón de tunear a través de esta barrera de modo que estos estados estarán virtualmente ligados. La resonancia en este caso, como lo mostró Anderson [4], se puede calcular utilizando las funciones atómicas f del ion de impureza aislado y posteriormente considerar cómo es afectado por los iones vecinos que pertenecen al metal anfitrión.

El Hamiltoniano para el modelo de Anderson que describe a los niveles f de la impureza hibridizados con los electrones de conducción, más el término de interacción entre los estados f , es el siguiente

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_f n_{f,\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} (V_{\mathbf{k}} c_{f,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} + V_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{f,\sigma}) + U n_{f,\uparrow} n_{f,\downarrow}, \quad (2.6)$$

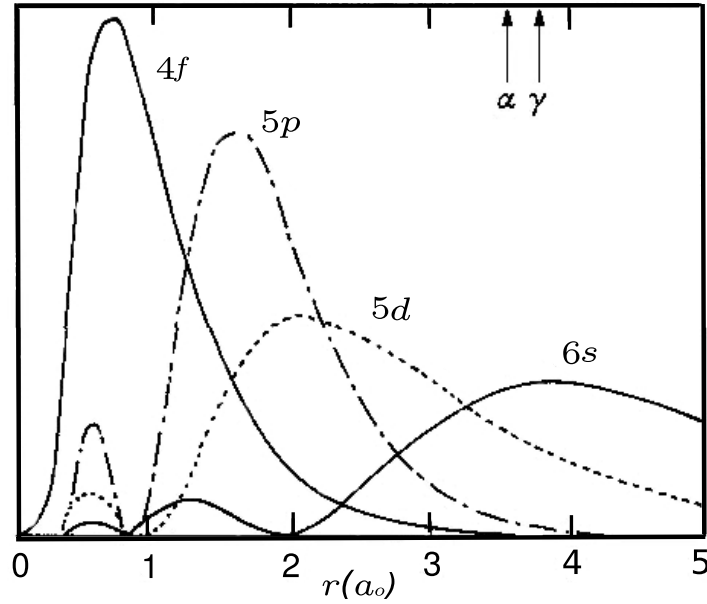


Figura 2.4: Funciones de onda del Ce de acuerdo con los cálculos en la aproximación local de la densidad en la configuración $4f^1 5d^1 6s^2$ [55]. Los estados $4f$ se ven localizados en gran parte dentro de la coraza $5s$, $5p$ y bien adentro del radio de Wigner-Seitz para la transición α y γ del Ce, indicado por las flechas [65].

en donde se toma el caso simple no degenerado⁶ del orbital f , que a lo mucho tiene doble ocupación con el espín \uparrow y \downarrow ⁷, donde el operador de número es $n_{f,\uparrow} = c_{f,\uparrow}^\dagger c_{f,\uparrow}$ y donde $c_{f,\uparrow}^\dagger$ y $c_{f,\uparrow}$ son los operadores de creación y aniquilación para el orbital de una sola impureza, con energía ϵ_f (medida respecto a la energía de Fermi que se ha usado como el punto cero de energía). De la misma manera se tiene a los operadores de creación y aniquilación $c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$, $c_{\mathbf{k},\sigma}$ correspondientes a las funciones de onda de la banda de conducción del metal, con vector de onda \mathbf{k} y espín σ con energía $\epsilon_{\mathbf{k}}$.

En este modelo existe un elemento de la matriz de hibridación o de traslape $V_{\mathbf{k}}$

⁶Se utiliza el caso no degenerado para que sea posible trabajar el álgebra de la teoría de perturbaciones, ya que para el caso degenerado se hacen más aproximaciones dando lugar a otros métodos.

⁷ $\alpha = \uparrow$ y $\beta = \downarrow$.

con los estados de conducción de Bloch dado por

$$V_{\mathbf{k}} = \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{f}_{\delta}} \langle \phi_f | H | \psi_{\mathbf{f}_{\delta}} \rangle, \quad (2.7)$$

donde ϕ_f le corresponde al nivel atómico f , $\psi_{\mathbf{f}_{\delta}}$ es la función de onda del electrón de conducción en el sitio \mathbf{f}_{δ} y H el Hamiltoniano (2.4). Para describir el momento local, Anderson introdujo una interacción Coulombiana U entre los electrones en el ion de impureza de los estados f ,

$$U = \int \phi_f^*(\mathbf{r}) \phi_f^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_f(\mathbf{r}) \phi_f(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.8)$$

Esta interacción en las capas atómicas d es del orden de 30 eV. Para los electrones $3d$ esta interacción se puede ver reducida en parte por la deslocalización del orbital, y parcialmente por el apantallamiento debido a los otros electrones. El valor teórico [63, 64] y experimental se estimó en el intervalo de 1 a 7 eV, y las mismas consideraciones se aplican para los iones de tierras raras, ya que sus electrones $4f$ son más compactos y cercanos al núcleo (Fig.2.4) y Fig.(2.2), por lo que se esperan valores más grandes y fuera del intervalo para este caso.

También se asume que la repulsión Coulombiana es tan grande entre los electrones f ($U \rightarrow \infty$) para no permitir una ocupación mayor a un electrón para cada espín-orbital f . Los elementos de la matriz de hibridación $V_{\mathbf{k}}$ entre las ondas planas y los espín-orbitales f se consideran constantes y se denotan por V_{spf} . La parte difícil para tener una solución del Hamiltoniano (2.6) es la presencia del cuarto término que expresa la interacción Coulombiana entre los orbitales f , ya que implica el producto de cuatro operadores de creación o aniquilación. Por lo tanto para poder lidiar con esto se deja afuera el cuarto término y posteriormente se toma una aproximación para tomarlo en cuenta.

De este modo se tiene el Hamiltoniano (2.6) que representa la interacción de un estado localizado con un continuo. Aquí no existe un momento magnético neto, ya que la ocupación es igual para el espín hacia arriba o hacia abajo del estado f localizado. Anderson observó que el estado ϵ_f se desarrolla en una resonancia por la

hibridación con la banda del continuo. La forma de la resonancia se trata de obtener mediante el uso de la matriz diagonal de la función de Green $G^0(E) = (E - H_0)^{-1}$ sobre el estado localizado $c_{f,\sigma}^\dagger|0\rangle$. Mediante ciertos procedimientos matemáticos (para más detalles ver Grosso y Parravivini [53] capítulo XVI) se obtiene que la densidad de estados local del sitio de impureza es:

$$n_f^0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ff}^0(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(E - \epsilon_f)^2 + \Gamma^2}, \quad (2.9)$$

que tiene la forma de una Lorentziana con la mitad de ancho del parámetro Γ , el cual tiene la expresión $\Gamma = \pi |V_{spf}|^2 n_0(E_F)$. Este valor es determinada por el valor absoluto de la energía de hibridación al cuadrado multiplicado $n_0(E_F)$ que es la densidad de estados en el nivel de Fermi para una dirección de espín y por unidad de celda. Suele suceder que $\Gamma \ll |\epsilon_F|$, generando una banda muy aguda.

Por otra parte, para tomar en cuenta de manera aproximada el término $U n_{f,\uparrow} n_{f,\downarrow}$, se puede usar la aproximación no restringida de Hartree-Fock (UHF) para reemplazar el operador $U n_{f,\uparrow} n_{f,\downarrow}$ por $U n_{f,\uparrow} \langle n_{f,\downarrow} \rangle$ para los electrones con espines hacia arriba y $U \langle n_{f,\uparrow} \rangle n_{f,\downarrow}$ para los electrones con espines hacia abajo, además que el momento magnético local se conserva $\langle n_{f,\uparrow} \rangle \approx 1$ y $\langle n_{f,\downarrow} \rangle \approx 0$ o viceversa. Si se toma el problema de una manera más realista, se puede notar que el momento magnético de la impureza desaparece a bajas temperaturas por la polarización de los espín de los electrones de conducción, y la impureza magnética y el gas de electrones libres se liga en un sólo estado base.

2.2.2. Resumen

La intención de este capítulo, es dar una visión general de los sistemas con impurezas lantánidas, cuyas propiedades ópticas y electrónicas caracterizadas por sus electrones $4f$ los ponen en la clasificación de los llamados sistemas fuertemente correlacionados. La comprensión del origen de las fenomenologías que presentan estos sistemas, que implican un reto para la física teórica, puede abrir las puertas a un mayor desarrollo de aplicaciones tecnológicas con estos materiales. En el caso particular de esta tesis, se considera importante mencionar los antecedentes teóricos referentes

al estudio de impurezas con electrones $4f$ (ó $3d$) en metales a través de hamiltonianos modelo, como el de Anderson y Kondo. Aunque en nuestro caso la impureza de europio se encuentra inmersa en un oxido semiconductor, reportamos la existencia de una *resonancia tipo Kondo*. En el caso del modelo de Anderson, la resonancia tiene su origen por la interacción del los electrones de la banda de conducción y los electrones localizados de la impureza. Estos sistemas, como ya mencionamos, se pueden tratar no sólo bajo la visión de los hamiltonianos modelo, sino también desde un punto de vista de primeros principios, tomando las correcciones sobre los electrones localizados, que se abordará en el siguiente capítulo bajo la formulación de la teoría de campo medio.

Capítulo 3

Metodologías en el Cálculo de Estructuras Electrónicas

En este capítulo se abordarán los fundamentos teóricos para el cálculo de la estructura electrónica válida para sistemas moleculares y sólidos, resaltando las ideas físicas importantes sin llegar a un tratamiento matemático riguroso, lo cual nos da un panorama del desarrollo de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), así como sus limitantes. El material expuesto aquí se fundamenta principalmente en la literatura de Martin [102], Kohanoff [79], Szabo y Ostlund [155], Parr y Yang [114], Drabold y Estreicher [40], Liu y Jacquier [97], así como de los artículos que se citan a lo largo del capítulo.

3.1. Teorías de Primeros Principios (ab initio)

La base para el conocimiento de las propiedades y fenómenos que presentan los materiales se fundamenta en el estudio de su estructura electrónica, cuya comprensión ha sido un gran reto para la física teórica. En la actualidad, se encuentra en un momento de auge debido al desarrollo de nuevos algoritmos, supercomputadoras, métodos computacionales, etc. Esto se ve reflejado en el aumento del uso de los cálculos electrónicos como una herramienta, tanto en el área experimentales como

teórica, para poder predecir las características y fenómenos en materiales reales, y así mismo lograr el diseño de materiales que aún no existen en la actualidad pero que en un futuro podrían ser construidos.

Por lo general, en sustentos moleculares, el entendimiento y solución de la estructura electrónica estacionaria de un sistema se puede obtener al resolver la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo (3.1) por medio de diferentes aproximaciones de índole perturbacional o variacional.

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.1)$$

Una vez establecido esto, uno de los trabajos que marcó el comienzo de la química cuántica en 1927 fue el de Heitler y London [61], quienes realizaron el estudio del estado base de la molécula de H_2 para comprender la naturaleza del enlace químico¹ y, cuyo trabajo fue mejorado por Pauling [115]. En 1929, la teoría del orbital molecular (MO) fue desarrollado por Hund [70], Mulliken [109] y elaborada por Slater [146], cuya idea recae en tomar a los electrones como independientes, lo cual es la base conceptual para los métodos como el de Hartree, Hartree-Fock (HF) [45, 58] y DFT [66, 78].

3.2. Ecuaciones y Aproximaciones para Sistemas Multielectrónicos

3.2.1. Teoría de Hartree-Fock

Los métodos de aproximación *ab initio* o de *primeros principios* nos ayudan a predecir las propiedades de sistemas atómicos, moleculares y sólidos. Como primer paso se escribe el Hamiltoniano completo no relativista ² de nuestro sistema de N

¹Teoría del enlace de valencia (Valence Bond Theory).

²En unidades atómicas, ver con más detalle en el Apéndice.B.

electrones y J núcleos:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^J \frac{Z_K}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq l}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} \\ & - \sum_{K=1}^J \frac{1}{2M_K} \nabla_K^2 + \frac{1}{2} \sum_{K \neq H}^J \frac{Z_K Z_H}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_H|} \end{aligned}$$

donde los subíndices en minúsculas les corresponden a los electrones y a los núcleos con carga Z_I y masa M_I , les corresponden los subíndices en mayúsculas. El primer término es el operador de energía cinética de los electrones, el segundo término es la energía potencial de interacción coulombiana atractiva entre los electrones y núcleos, el tercero es la energía potencial coulombiana repulsiva entre los electrones, el cuarto es el operador de energía cinética de los núcleos y el quinto es la energía potencial repulsiva entre los núcleos [102].

$$\hat{H} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_{nucl} + \hat{V}_{nn} \quad (3.2)$$

Dado que las masas de los núcleos son muy grandes comparadas con las de los electrones, éstos se mueven más lento respecto a los electrones. De aquí se considera como primera aproximación que los electrones se mueven en un campo de núcleos fijos. Considerando esto, la energía cinética de los núcleos se puede despreciar y la energía potencial repulsiva entre los núcleos se considera una cantidad constante dependiente de la geometría. De aquí, se obtiene una expresión para el *hamiltoniano electrónico* que describe el movimiento de los N electrones en el campo de J cargas puntuales que son los núcleos [155]:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^J \frac{Z_K}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq l}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} \quad (3.3)$$

Dicha aproximación, es conocida como *Aproximación de Born-Oppenheimer* [22]. De ahí que podemos expresar la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano electrónico como:

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec} \quad (3.4)$$

donde la función de onda electrónica ψ_{elec}

$$\psi_{elec} = \psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_K\}) \quad (3.5)$$

la cual depende de manera explícita de las coordenadas electrónicas pero paramétricamente de las coordenadas nucleares³, lo cual quiere decir que al tener una diferente configuración de éstas, la ψ es una función diferente de las coordenadas electrónicas. La misma situación la tenemos con la energía electrónica

$$E_{elec} = E_{elec}(\{\mathbf{R}_K\}) \quad (3.6)$$

La energía total del sistema con núcleos fijos debe de incluir una energía repulsiva nuclear

$$E_{tot} = E_{elec} + \frac{1}{2} \sum_{K \neq H}^J \frac{Z_K Z_H}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_H|} \quad (3.7)$$

El problema electrónico está constituido de las ecuaciones (3.3) a la (3.7). De igual manera que se ha podido resolver la parte electrónica, se puede hacer con la parte nuclear suponiendo las mismas condiciones que se usaron en la parte electrónica. Entonces aparece una ecuación de Schrödinger para los núcleos:

$$\hat{H}_{nucl} \psi_{nucl} = E \psi_{nucl} \quad (3.8)$$

$$\psi_{nucl} = \psi_{nucl}(\{\mathbf{R}_K\}) \quad (3.9)$$

donde el potencial entre ellos es:

$$\hat{V}_{nucl} = \hat{V}_{nn} + E_{elec}(\{\mathbf{R}_K\}) \quad (3.10)$$

Esta función se conoce como superficie de energía total nuclear, y es la que describe el movimiento de los núcleos, siendo de vital importancia pues es la que provee de las geometrías estables al sistema en estudio. Para ello se aplican técnicas de optimización que se basan en desarrollos de Taylor de la energía y de sus derivadas

³Es decir, que las coordenadas nucleares no aparecen explícitamente en la función de onda electrónica.

[155]. Por todo lo anterior la aproximación de la función de onda total es

$$\Psi_{Total}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_K\}) = \psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_K\})\psi_{nucl}(\{\mathbf{R}_K\}) \quad (3.11)$$

En relación al problema electrónico, en 1928 Hartree [58] propuso la *Teoría del Orbital*, la cual asume que cada electrón tiene su propia función de onda $\psi(\mathbf{x})$ ⁴ a pesar de que forma parte de un sistema complejo molecular o sólido. Al producto de cada orbital perteneciente a cada electrón se le llama *Producto de Hartree*:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_n) = \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_n(\mathbf{x}_n);$$

Este producto no toma en cuenta el requerimiento de antisimetría ante el intercambio de coordenadas (tanto espaciales (\mathbf{r}_i) como de espín (σ)) entre dos electrones, característico de los sistemas fermiónicos:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_n) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_n)$$

Por lo que en 1930, Fock [45] propuso construir el producto antisimétrico de estas funciones de onda de una sola partícula llamado *determinante de Slater*, donde dichas funciones se les llama orbitales y forman un conjunto ortonormal completo $\{\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)\}$ ⁵. Un requerimiento para la función de onda de sistemas fermionicos es que dicha función sea antisimétrica, lo cual asegura que se cumpla el principio de exclusión de Pauli. A partir de esto se construyen los *determinantes de Slater* de muchos electrones en términos de los orbitales como

$$\Psi(\mathbf{x}_i) = \Psi(\mathbf{r}_i, \sigma_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1\psi_2 \dots \psi_N\} \quad (3.12)$$

La elección más frecuente de estos orbitales se basa en la aproximación de *Hartree-Fock*, que consiste en requerir que estos orbitales minimicen la energía total para el hamiltoniano completo (3.3) respecto a todos los grados de libertad en la función de onda, con la restricción que conserve la forma de (3.12). Este método mapea

⁴Donde $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \sigma\}$, con \mathbf{r} las 3 coordenadas espaciales y σ la coordenada de espín.

⁵ $\psi_i(\mathbf{r}\sigma) = \psi_i(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\alpha(\sigma)$ ó $\phi(\mathbf{r})\beta(\sigma)$.

el problema del estado base de muchos electrones a un conjunto de ecuaciones de partículas independientes donde los electrones deben de obedecer el principio de exclusión [114]. En esta aproximación se minimiza el funcional

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.13)$$

donde

$$H_i = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{x}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.14)$$

$$v(\mathbf{x}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^J \frac{Z_K}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K|} \quad (3.15)$$

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (3.16)$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (3.17)$$

Las J_{ij} se les llama *integrales de Coulomb*, las K_{ij} se les llama *integrales de intercambio*. Se tiene que J_{ii} corresponde a la auto-interacción que se cancela con K_{ii} , y por esta razón la doble suma en (3.13) incluye los términos $i = j$. Al minimizar (3.13) sujeta a la condición de ortonormalización $\int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}$, se obtienen las ecuaciones de *Hartree-Fock*:

$$\boxed{\hat{F}_i \psi_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{x})} \quad (3.18)$$

donde

$$\hat{F}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v + \hat{g}_i \quad (3.19)$$

y el operador de intercambio-Coulomb⁶ \hat{g}_i esta dado por

$$\hat{g}_i = \hat{j} - \hat{k} \quad (3.20)$$

⁶Coulomb-Exchange.

\hat{g}_i es el potencial promedio que experimenta el i -ésimo electrón debido a la presencia de los otros electrones, llamado potencial de HF que también depende de los espín-orbitales de los otros electrones, es decir, el operador de Fock depende de sus eigenfunciones. Teniendo que

$$\hat{j}(\mathbf{x}_1)f(\mathbf{x}_1) \equiv \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{x}_2)\psi_k(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} f(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \quad (3.21)$$

$$\hat{k}(\mathbf{x}_1)f(\mathbf{x}_1) \equiv \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_k(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \quad (3.22)$$

con $f(\mathbf{x}_1)$ una función arbitraria. Las ecuaciones (3.18) no son lineales y deben resolverse de manera iterativa a través del método de campo autoconsistente o *self-consistent-field*(SCF) [155].

La solución del problema de eigenvalores (3.18) nos lleva a obtener un conjunto de *espín-orbitales* ortonormales de HF $\{\psi_i\}$ con energías $\{\epsilon_i\}$. Los N número de espín-orbitales con las energías más bajas se les dice que están *ocupados*, y con ellos se forma el determinante de Slater que representa la función de onda del estado base de HF ($|\Psi_0\rangle$) y es la mejor aproximación variacional al estado base del sistema con un sólo determinante. Los espín-orbitales no ocupados se les llama *espín-orbitales virtuales*.

En principio, hay un número infinito de soluciones para la ec.(3.18) debido a la base infinita de funciones y un número infinito de orbitales virtuales, pero en la práctica las ecuaciones se resuelven introduciendo un conjunto finito de funciones base espaciales $\{\phi_\mu(\mathbf{r})|\mu = 1, 2, \dots, K\}$. Una forma de hacerlo es usar una combinación lineal de orbitales atómicos - LCAO(*Linear Combination of Atomic orbitals*)- donde la parte espacial de los espín-orbitales, se expande en términos del conjunto de funciones $\{\phi_\mu\}$ para sustituirse en el problema (3.18), y así obtener las matrices de las ecuaciones de eigenvalores para los coeficientes de expansión de dicha aproximación.

Aquí se debe notar que si se usan K funciones espaciales $\{\phi_\mu\}$ nos lleva a usar un conjunto de $2K$ funciones de espín (K para espines α y K para espines β). Por lo cual se tendrá un conjunto de N espín-orbitales ocupados $\{\psi_m\}$ y un conjunto de $2K-N$ espín-orbitales virtuales o desocupados. Entre más grande y completo sea

el conjunto de funciones base $\{\phi_\mu\}$, mayor es el grado de dificultad en la expansión de los espín-orbitales, lo cual implica que al calcular el valor esperado de la energía ($E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$) a medida que crece dicha base, se obtiene un valor menor de la energía de HF hasta aproximarse al límite de la energía exacta del sistema.

Es importante señalar que la energía total del estado base $|\Psi_0\rangle$ no es sólo la suma de las energías orbitales ($E_0 \neq \sum_i^N \epsilon_i$). La razón es que si hay un espín-orbital con energía ϵ_l , esta energía incluye la interacción coulombiana y de intercambio entre un electrón en ψ_l y los electrones en todos los espín-orbitales (en particular en un espín-orbital ψ_m). ϵ_m incluye la interacción coulombiana y de intercambio entre un electrón en φ_m y los electrones en los demás espín-orbitales (en particular en un espín-orbital ψ_l). Así que cuando sumamos ϵ_l y ϵ_m incluimos las interacciones electrón-electrón entre un electrón en ψ_m y un electrón en ψ_l , dos veces. Por lo cual, al escribir la expresión de la energía de HF en términos de los eigenvalores, se debe asegurar que se ha tomado en cuenta este doble conteo.

El significado físico de la energía ϵ_i está indicado por el *Teorema de Koopmans* (C.2), el cual nos expresa que $-\epsilon_i$ es la energía de ionización aproximada a la experimental para remover un electrón del orbital ψ_i . Esto no ocurre por lo general con la afinidad electrónica, la cual no es reproducida satisfactoriamente por los cálculos de HF respecto a los valores experimentales [155], ya que los estados virtuales carecen de significado. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que esta descripción no considera la relajación de los espín-orbitales, lo cual tiende a que se obtengan potenciales de ionización muy positivos y afinidades electrónicas muy negativas. La aproximación de un sólo determinante para la función de onda nos lleva a errores, puesto que los efectos de la correlación se obtienen con cálculos más allá de la aproximación de HF. Este es el caso de los cálculos multiconfiguracionales que implican más de un determinante, obteniendo así una cantidad mayor de correcciones en las energías resultantes del teorema de Koopmans.

Para mejorar la función de onda (3.12) de modo que incluya correlación se usan métodos post HF, como es el caso del método de Interacción de Configuraciones (CI) y sus variantes- el cual consiste en la combinación lineal de muchos determinantes de Slater (funciones de onda de muchos electrones) construidos con los orbitales

ocupados y desocupados del hamiltoniano de HF. Este método se deriva del hecho de que la correlación se recupera por las contribuciones a la energía provenientes de los elementos de matriz del Hamiltoniano entre los diferentes determinantes de Slater i.e. entre las diferentes configuraciones electrónicas [114].

La función de onda de HF representa la mayoría de la energía, alrededor del 90% [79]. La *energía de correlación* se define como la diferencia entre la energía no-relativista exacta y la energía calculada mediante el método de HF ($E_{corr}^{HF} := E - E_{HF}$), lo cual nos lleva a la más pequeña magnitud posible de E_{corr} de origen puramente electrónico, ya que E_{HF} es una cota superior del valor exacto que no toma en cuenta la correlación. Otra manera de definir la energía de correlación, surge de manera natural de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), donde también se define como una diferencia entre la energía exacta y la energía de un estado no correlacionado como (3.12), pero requiriendo que los orbitales nos den la densidad exacta.

En general, la correlación es más importante para electrones con espín opuesto, ya que los electrones con el mismo espín automáticamente se repelen uno del otro por el principio de exclusión. La energía de correlación es más complicada de calcular que la energía de intercambio, ya que los efectos de correlación implican tanto energía cinética como potencial. En la actualidad, las teorías respecto a la estructura electrónica se esfuerzan para incorporar algunas aproximaciones para la energía de correlación, ya que así será posible obtener cálculos más realistas [102] que reflejen la física de tras del sistema en estudio.

3.2.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad y Métodos Asociados

El objetivo de la física de materia condensada y de la ciencia de materiales esta centrado en explorar y entender las propiedades de los electrones interactuantes y los núcleos atómicos. Para este fin, y como parte fundamental, se necesitan herramientas computacionales convenientes para poder solucionar estos sistemas mediante las diversas teorías cuánticas desarrolladas hasta hoy en día. Desafortunadamente,

los electrones y núcleos que constituyen a los materiales conforman un sistema de muchos cuerpos fuertemente interactuante, lo cual hace que la solución directa de la ecuación de Schrödinger sea un sistema sin solución práctica, casi imposible de resolver. Sin embargo, el progreso para poder tener una solución factible depende de desarrollo de técnicas de aproximación lo suficientemente precisas pero tratables.

El desarrollo de la *Teoría de los Funcionales de la Densidad* (DFT), así como de la aproximación local de la densidad (LDA) y de su extensión, la aproximación de gradiente generalizado (GGA); han sido una de las herramientas teóricas más importantes en la física de materia condensada y de materiales, por su fácil tratamiento y de su creciente desarrollo para estudiar sistemas grandes que contienen cientos de átomos en una celda unitaria, ya que aún sigue siendo un reto tratar la naturaleza compleja de casi todos los materiales reales.

Una de las ventajas conceptuales de la DFT es la posibilidad describir las propiedades del estado base del sistema real en términos de su densidad electrónica que sólo depende de una variable espacial i.e. \mathbf{r} , en lugar de hacerlo con la función de onda completa que depende de todas las coordenadas de los electrones en el sistema. Es decir, que una función escalar de la posición nos proporciona razonablemente la información de las funciones de onda de muchos cuerpos para el estado base. Si se considera un sistema interactuante de partículas, el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ actuando sobre ellas determina todos los estados del sistema $\psi_i(\{\mathbf{x}\})$, incluyendo el estado base Ψ_0 y la correspondiente densidad electrónica $n_0(\mathbf{r})$. De ahí que algunas cantidades físicas importantes concernientes a éste estado, como la energía, son consideradas funcionales únicas de la densidad del estado base. Esto fue descrito y demostrado por Hohenberg y Khon en 1964 [66] en sus teoremas (C.1) que forman la base de la formulación de la teoría de los funcionales de la densidad.

Sin embargo la DFT no tendría la importancia que hoy tiene no ser por el método descrito por Khon-Sham [78], el cual reemplaza el problema de un sistema interactuante con un problema auxiliar de partículas independientes (con una densidad interactuante) que contiene los efectos importantes de un sistema de muchos cuerpos en el funcional de intercambio-correlación. Esto nos lleva a obtener ecuaciones de partículas independientes para el sistema no interactuante que se puede considerar con

una solución exacta, en términos numéricos. Al resolver las ecuaciones se encuentra la densidad y energía del estado base del sistema original interactuante con la exactitud limitada sólo en las aproximaciones hechas al funcional de intercambio-correlación [102].

Debido a la correspondencia uno a uno entre el potencial externo y el estado base, por lo establecido por Hohenberg y Khon, se puede expresar la energía de estado base de un sistema de muchos electrones como un funcional de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$

$$E_{KS}[n] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n(\mathbf{r})] + E_{II} \quad (3.23)$$

$$F_{HK}[n] = T[n(\mathbf{r})] + E_{int}[n(\mathbf{r})] \quad (3.24)$$

donde $F[n(\mathbf{r})]$ tiene todas las energías internas que incluyen las de origen no clásico que contribuye a la mayor parte de la energía de intercambio y correlación [114], la energía cinética y potencial del sistema de electrones interactuantes⁷, donde E_{II} es la interacción clásica entre los núcleos que se toma como una constante. La minimización de este funcional se realiza con la condición de que el número total de partículas independientes N se conserve:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N = N^\uparrow + N^\downarrow \quad (3.25)$$

Esto da directamente la energía del estado base y su densidad de carga, de donde algunas propiedades físicas importantes se pueden obtener. El estado base tiene un electrón en cada N^σ orbitales ψ_i con los eigenvalores ϵ_i de menor valor del hamiltoniano del sistema auxiliar, y la densidad electrónica total del sistema auxiliar está dada por las sumas de los cuadrados de los orbitales para cada espín

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2 \quad (3.26)$$

El problema surge con el funcional $F[n(\mathbf{r})]$ el cual no se conoce exactamente. Con el

⁷ V_{ext} representa el potencial externo que actúa sobre las partículas debida a los núcleos y cualquier otro campo externo y se supone independiente del espín.

objeto de poder llevar a la práctica la DFT se utiliza la propuesta de Khon y Sham de representar la densidad exacta del estado base por la densidad del estado base del sistema auxiliar de partículas no interactuantes.

Para este sistema de electrones no interactuantes es válido el teorema de Hohenberg y Kohn donde el funcional único $F[n(\mathbf{r})]$ es la energía cinética de los electrones no interactuantes, $T_s[n(\mathbf{r})]$.

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int |\nabla \psi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2 d\mathbf{r} \quad (3.27)$$

El funcional de la densidad $F[n(\mathbf{r})]$ para sistemas interactuantes se puede expresar como la suma de la energía cinética de un gas de electrones no interactuante con la misma densidad que el real y los demás términos que describen la interacción intrapartícula,

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\mathbf{r}] \quad (3.28)$$

donde el segundo término es el término de Hartree ($E_{Hartree}$) que describe la interacción Coulombiana entre los electrones a través de su densidad de carga, y el último término es el funcional de intercambio-correlación el cual contiene todos los efectos no clásicos de todos los electrones interactuantes que no describen los otros términos. Por lo tanto el método de Khon-Sham para el problema completo de muchos cuerpos interactuantes se reescribe en la expresión del funcional de la energía base (3.23) de la forma

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{Hartree}[n(\mathbf{r})] + E_{II} + E_{xc}[\mathbf{r}]. \quad (3.29)$$

Comparando las expresiones para la energía total de Hohenber-Khon (3.23) y de Khon y Sham (3.29) (recordando que la densidad auxiliar $n(\mathbf{r}, \sigma)$ de (3.26) se requiere para igualar la verdadera densidad para cada espín σ) muestran que E_{xc} se puede

escribir en términos del funcional de Hohenberg-Kohn (3.24) como

$$E_{xc} = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (3.30)$$

$$= T[n] - T_s[n] - V_{ee}[n] - E_{Hartree}[n] \quad (3.31)$$

Aquí $[n]$ denota un funcional de la densidad $n(\mathbf{r}, \sigma)$ que depende tanto de la posición en el espacio y del espín. El término $V_{ee}[n] - E_{Hartree}[n]$ es la diferencia entre las energías de interacción de Coulomb, los electrones correlacionados con densidad $n(\mathbf{r})$ y aquellos de la distribución de carga clásica con a misma densidad, que se define que sea la parte potencial de la energía de intercambio-correlación E_{xc} . La ec.(3.31) muestra explícitamente que E_{xc} es la diferencia de las energías de interacción cinéticas e internas del verdadero sistema de muchos cuerpos interactuante de aquellas del sistema ficticio de partículas independientes con la interacción electrón-electrón remplazada por la energía de Hartree.

Si el funcional universal E_{xc} de (3.31) se conociera, entonces la energía exacta del estado base y la densidad del sistema de muchos electrones se podría encontrar al resolver las ecuaciones de Khon-Sham para partículas independientes [102].

Para esto Khon y Sham suponen que existe el sistema de electrones no interactuantes cuyo estado base coincide con aquel en donde sí hay interacciones. A este sistema se le llama el *sistema de referencia no interactuante* de densidad $n(\mathbf{r}, \sigma)$, y es descrito por el Hamiltoniano

$$\hat{H}_R = \sum_i^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_R^\sigma(\mathbf{r}_i) \right] \quad (3.32)$$

con N el número de electrones ya mencionado en (3.25). El potencial V_R (*potencial de referencia*) o conocido también como *potencial de Khon-Sham* V_{KS} , no se conoce, pero lo que si se sabe es que es un potencial que asegura que la densidad del sistema de referencia no interactuante sea igual a la densidad real del sistema interactuante. De aquí los orbitales de una sola partícula $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$ son las N eigenfunciones con menor

energía del Hamiltoniano de un sólo electrón

$$\hat{H}_{KS}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_R^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.33)$$

el cual se obtiene al resolver las ecuaciones de Khon-Sham de tipo Schrödinger de un electrón

$$\hat{H}_{KS}\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.34)$$

Como ya mencionamos, no se conoce V_R o V_{KS} , pero debería de ser posible determinarlo al minimizar el funcional (3.29) respecto a la densidad $n(\mathbf{r}, \sigma)$. Aplicando el principio variacional de Rayleigh-Ritz [166]

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \left[E_{KS}[n(\mathbf{r}, \sigma)] - \mu \int n(\mathbf{r}, \sigma) d\mathbf{r} \right] = 0 \quad (3.35)$$

se obtiene la ecuación variacional

$$\mu = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \quad (3.36)$$

Donde μ es el potencial químico del sistema interactuante y el primer término se obtiene considerando el hamiltonino no interactuante \hat{H}_R (3.32). Como las partículas en el sistema de referencia sólo interactúan con el potencia de referencia, y no entre ellas, éste Hamiltoniano le corresponde el funcional de la energía

$$E_{v_R}[\tilde{n}] = T_s[\tilde{n}] + \int \tilde{n}(\mathbf{r})V_R^\sigma(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.37)$$

cuya energía del estado base es la misma para el sistema interactuante debido a que tienen la misma densidad electrónica. Por lo que se tiene que $E_{v_R}[\tilde{n}] \geq E_0$ y la igualdad sólo se da para la densidad del estado base n_0 , lo que resulta en que la derivada del funcional $E_{v_R}[\tilde{n}]$ debe de ser igual a cero para n_0 . Aplicando el principio variacional (3.35) a $E_{v_R}[\tilde{n}]$, se tiene

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + V_R^\sigma = \mu_R \quad (3.38)$$

con μ_R el potencial químico del sistema no interactuante que debe de ser igual a μ del sistema interactuante. Comparando (3.38) con (3.36), se obtiene la siguiente expresión para el potencial de referencia o de Khon-Sham

$$V_R(\mathbf{r}) = V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \quad (3.39)$$

$$= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.40)$$

Como el potencial de referencia depende de las soluciones de la ecuación (3.34) tipo Schrödinger a través de la densidad electrónica, estas ecuaciones se deben resolver de manera autoconsistente, asegurándose que la densidad que se usa para construir el potencial de referencia coincida con la obtenida de las soluciones de la ec.(3.26) [79]. Hay que mencionar que en (3.40) se tiene que $V_{xc}^\sigma(\mathbf{r})$ es el potencial de intercambio-correlación.

El potencial $V_R(\mathbf{r})$ contiene el término de $V_{ext}(\mathbf{r})$ que representa la interacción del sistema de electrones con las demás componentes del sistema total, en particular, con los núcleos de los átomos que lo forman. Esto es válido para moléculas y sólidos desde luego. Sin embargo, en el caso de éste último hay consideraciones especiales que tomar en cuenta, como el hecho de que todo $V_R(\mathbf{r})$ debe ser periódico por la simetría cristalina del sistema. A su vez, éste permite introducir la metodología de las funciones de Bloch (Ver Apéndice.(C.4)).

Los Funcionales de Intercambio-Correlación

En la practica los funcionales de intercambio-correlación deben de aproximarse. Aunque E_{xc} es a menudo una fracción relativamente pequeña de la energía total de un átomo, molécula o sólido, resulta ser una especie de pegamento, sin el cual los átomos se unirían débilmente o tal vez ni se unirían. De ahí que es esencial encontrar aproximaciones más exactas para el funcional de intercambio-correlación [44].

Hasta ahora se ha visto que la DFT y las ecuaciones de Khon-Sham no han hecho más que reformular la manera de resolver un problema imposible de resolver en la práctica. Sin embargo, toda la complejidad existente por los muchos electrones

interactuando persiste dentro del funcional de intercambio-correlación, al igual que la dificultad para encontrar la función de onda exacta para el problema original. Lo que salva a la DFT son los funcionales aproximados que trabajan bien para obtener resultados cuantitativos y cualitativos. Una aproximación para este funcional, y una de las más usadas, es la *Aproximación de Densidad Local* (LDA: *Local Density Approximation*) introducida por Khon-Sham en 1965, junto con sus ecuaciones que abordamos en la sección anterior. La idea principal en LDA es considerar un sistema electrónico general inhomogéneo como localmente homogéneo, y después usar el agujero (hole) de intercambio-correlación (exchange-correlation hole⁸) correspondiente a un gas de electrones homogéneo, que es bien conocido. El *gas de electrones uniforme o homogéneo* es un sistema en donde los electrones se mueven en un fondo de carga positiva esparcidas uniformemente, por lo que el ensamble completo es eléctricamente neutro. Este sistema es infinito con una densidad de carga constante en todos lados. LDA es exacta para un gas de electrones homogéneo, por lo que trabaja bien para sistemas donde la densidad electrónica no varía rápidamente. En la práctica, los términos de la energía locales en la densidad son calculados integrando sobre el volumen del sistema la correspondiente densidad de energía, la cual fue calculada en los valores que toma la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ en cada punto \mathbf{r} en el volumen, como se esquematiza en la Fig.(3.1).

De esta manera uno puede escribir que la energía de intercambio-correlación como el promedio de una densidad de energía $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.41)$$

$$\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) = \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.42)$$

De esto se tiene el potencial de intercambio-correlación

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n} = \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom} n}{\partial n} \Big|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (3.43)$$

⁸Como los electrones interactúan uno con otro correlacionando su movimiento de modo que tienden a evadirse uno a otro, cada electrón es rodeado por un agujero en su densidad electrónica de misma magnitud pero carga opuesta, es decir, *un electrón en \mathbf{r} reduce la probabilidad de encontrar a otro electrón en \mathbf{r}'* [76].

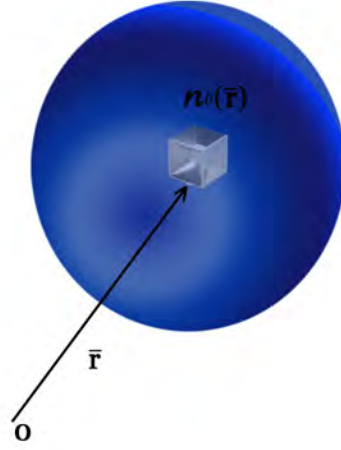


Figura 3.1: Ilustración de la LDA.

Con ϵ_{xc}^{hom} de un gas de electrones homogéneo pesada por la probabilidad, $n(\mathbf{r})$, de que haya una partícula en \mathbf{r} en el espacio real. La expresión para la densidad de energía de intercambio-correlación en términos del agujero de intercambio-correlación, $\tilde{n}_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, esta dada por (3.42). Para un gas homogéneo, existe una expresión analítica para la parte de intercambio mientras que para la parte de correlación no. Por lo que conviene separar las componentes de $\epsilon_{xc}^{hom}(n)$ de modo que $\epsilon_{xc}^{hom}(n) = \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n)$, donde la energía de intercambio por electrón es [102]:

Caso no polarizado $\epsilon_x \equiv \epsilon_x^\uparrow = \epsilon_x^\downarrow$ y $n^\uparrow(\mathbf{r}) = n^\downarrow(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})/2$ ⁹

$$\epsilon_x(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.44)$$

Caso polarizado

$$\epsilon_x^\sigma(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{6n^\sigma(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.45)$$

No se conoce una expresión cerrada para el caso del funcional de correlación de un gas de electrones homogéneo, ϵ_c , por lo que se ha calculado por medio de métodos Monte-Carlo [25, 123, 159] o en ajustes a cálculos post Hartree-Fock. Por su definición se ve

⁹En donde $n(\mathbf{r}, \uparrow) = n^\uparrow(\mathbf{r})$ y $n(\mathbf{r}, \downarrow) = n^\downarrow(\mathbf{r})$.

que no es un objeto local, ya que refleja el hecho de que la probabilidad de encontrar un electrón en \mathbf{r} depende de la presencia de otros electrones a su alrededor a través del agujero de intercambio-correlación. Esto debido a que los electrones obedecen la estadística de Fermi, lo cual asegura que los electrones se mantengan apartados unos de otros mecánica-cuánticamente, además de otras interacciones coulombianas no clásicas. Es decir, el efecto de las interacciones de intercambio-correlación es reducir el valor clásico de la densidad clásica en \mathbf{r} debido a la posición instantánea del segundo electrón localizado en \mathbf{r}' . Por lo que cada electrón crea un agujero de densidad electrónica alrededor de sí mismo como consecuencia directa de dichos efectos. El agujero de intercambio-correlación en sí tiene un déficit de exactamente un electrón, de ahí un electrón y su agujero constituyen una entidad con carga cero. El agujero de intercambio-correlación LDA está centrado en \mathbf{r} , e interactúa con la densidad electrónica en \mathbf{r} . El verdadero agujero de intercambio-correlación está centrado en \mathbf{r}' en lugar de \mathbf{r} .

La extensión de LDA para sistemas polarizados en espín es la *Local Spin Density Approximation* (LSDA) o Aproximación Local de la Densidad de Espín, con $n^\uparrow(\mathbf{r})$, $n^\downarrow(\mathbf{r})$ con $n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r})$ y la polarización fraccionaria de espín $\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}$. Para éste caso se tiene que la expresión (3.41) se transforma como

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] = \int [n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r})] \epsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.46)$$

$$= \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.47)$$

En general en LSDA se interpola entre las densidades de energía sin polarizar (ϵ_{xc}^U) y totalmente polarizadas (ϵ_{xc}^P) usando alguna función de interpolación que depende de la densidad de magnetización ζ :

$$\epsilon_{xc}^{hom}(n, \zeta) = f(\zeta) \epsilon_{xc}^U(n) + [1 - f(\zeta)] \epsilon_{xc}^P \quad (3.48)$$

Una expresión apropiada para la función de interpolación fue propuesta por von Barth y Hedin [158], la cual fue probada favorablemente para la susceptibilidad de espín dependiente del momento de un gas de electrones calculada teóricamente por

Taş y Tomak [156] y experimentalmente para el sodio por Schumacher y Vehse [135]:

$$f^{vBH}(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2} \quad (3.49)$$

Del mismo modo se tiene una expresión más realista propuesta por Vosko *et al.* [159]:

$$\epsilon_c^{VWN}(n, \zeta) = \epsilon_c^U(n) + \left(\frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right) [1 - \zeta^4] \epsilon_c^A(n) \quad (3.50)$$

$$+ f(\zeta) \zeta^4 (\epsilon_c^P(n) - \epsilon_c^U(n)) \quad (3.51)$$

Donde ϵ_c^U y ϵ_c^P son las densidades de energía de correlación de un gas de electrones homogéneo para el sistema no polarizado y completamente polarizado, y ϵ_c^A tiene una expresión como la anterior pero con diferentes coeficientes de parametrización. En el Apéndice.(D) se pueden encontrar más referencias de los funcionales de intercambio-correlación más usados.

La LDA es una aproximación muy limitante al considerar que los potenciales (funcionales) sólo dependen de las variables locales $n^\uparrow(\mathbf{r})$ y $n^\downarrow(\mathbf{r})$. La LDA trabaja mejor en muchas ocasiones que la Aproximación de Gradiente Generalizado o *Generalized Gradient Approximation* (GGA), del cual hablaremos en los siguientes párrafos. La explicación recae en la manera en que la LDA describe al agujero de intercambio-correlación. Dicho agujero del gas de electrones homogéneo usado en la LDA satisface la mayoría de las propiedades establecidas por el agujero exacto. Satisface las reglas de suma, donde el agujero de intercambio-correlación es negativo en todos lados así como el comportamiento para que se anule la distancia inter-electrónica de intercambio y correlación.

La LDA trabaja bien debido a la estructura que toma el agujero de intercambio-correlación en esta aproximación, aunque difiere en detalle del agujero exacto, conserva algunas propiedades. El agujero de intercambio-correlación LDA es esféricamente simétrico y siempre se encuentra atado al electrón de referencia mientras que el agujero exacto tiene un pronunciada estructura angular. En el caso de un enlace molecular, el agujero exacto es esféricamente simétrico al rededor del electrón de referencia haciendo LDA una aproximación muy importante. Sin embargo, en el caso de un átomo

aislado, el agujero exacto es desplazado hacia el núcleo mientras que el agujero LDA permanece isotrópicamente alrededor del electrón de referencia, provocando una no muy buena descripción del sistema atómico. Sin embargo, el éxito obtenido con LDA ha llevado a desarrollar varias aproximaciones de gradientes generalizados (GGAs) que mejoran los cálculos más que con LDA en muchos casos.

El término de la expansión de GGA denota una variedad de formas de funciones propuestas para que modifiquen el comportamiento a valores del gradiente muy grandes, de tal forma que se preserven las propiedades deseadas como las que mencionamos en el los párrafos anteriores. En general la energía de intercambio-correlación se puede escribir como

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &\equiv \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \end{aligned} \quad (3.52)$$

Donde $\epsilon_x^{hom}(n)$ es la energía de intercambio de un gas no polarizado homogéneo y F_{xc} es un factor adimensional que se añade para modificar la expansión LDA de acuerdo con la variación de la densidad en la vecindad del punto que se considera. En este sentido, las correcciones de gradiente constituyen un método semi-local que difícilmente puede hacer evidente los efectos no locales a grandes rasgos. El potencial correspondiente es

$$v_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial F_{xc}}{\partial n} - \sum_{\alpha=1}^3 \partial_\alpha \left(\frac{\partial F_{xc}}{\partial (\partial_\alpha n)} \right) \right) \Big|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (3.53)$$

Donde ∂_α se refiere a la α -ésima componente del gradiente. La aproximación de gradiente generalizado (GGA) es una expansión del gradiente de segundo orden válida asintóticamente para densidades que varían suavemente en el espacio. A dicha expansión le corresponde la expresión

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n] &= \int A_{xc}[n] n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} + \int C_{xc}[n] \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})^{4/3}} d\mathbf{r} \\ &= E_{xc}^{LDA}[n] + \int C_{xc}[n] \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})^{4/3}} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.54)$$

el primer término es el funcional de intercambio-correlación LDA, en el segundo término se tiene un coeficiente de expansión C_{xc} . Gracias a los trabajos de Gross-Dreizler [52] y Perdew [119] se sabe que la aproximación de gradiente se debe de realizar con mucho cuidado para poder retener todas las contribuciones importantes en los diferentes ordenes de expansión que se deseen realizar, ya que estas expansiones suelen violar una o más de las condiciones requeridas para los agujeros de intercambio-correlación. Entre ellas destaca la condición de normalización, el valor negativo de la densidad de intercambio, o la cancelación de la autointeracción, que le dan un carácter importante desde el punto de vista físico a la aproximación LDA. Perdew mostró que imponer estas condiciones a funcionales que en un principio no las verifican, causa una mejora notable en la calidad de energías de intercambio, es decir, que en la práctica se pueden obtener funcionales que predicen resultados comparables con experimentos.

El desarrollo de funcionales GGA se fundamenta en dos diferentes métodos. El primero de ellos consiste en desarrollar expresiones apropiadas de manera teórica, y después pedir que sus coeficientes de expansión cumplan un número de condiciones formales (reglas de suma, lento decaimiento, etc.), y de igual manera puedan reproducir, hasta cierto límite, algunos resultados conocidos. Este procedimiento no es único y de ahí que varias expresiones se han obtenido dependiendo de las propiedades formales que particularmente se quieren enfatizar, pero recordando que no se pueden hacer todas al mismo tiempo. El segundo método es el semi-empírico, el cual se refiere a la parametrización de los funcionales de manera que reproduzca algún número de resultados experimentales en alguna base de datos molecular, como energías de formación, parámetros estructurales, entre otros.

Se han propuesto muchas expresiones para el funcional de la energía de intercambio-correlación tipo GGA. Entre estos podemos mencionar el funcional de Langreth-Melth [91], el LYP [93], el B88 [13], el PBE [121]. Este último se encuentra implementado en WIEN2k [17] y fue el que usamos en los cálculos correspondientes a la primera parte de la investigación. En la última parte usamos el código CRYSTAL06 [39] con el funcional híbrido B3LYP [13, 93, 159], que explicaremos en la siguiente subsección. Estos funcionales demuestran su utilidad al ser los más citados con buenos resultados tanto en sistemas moleculares como atómicos. Para mayor información

sobre sus expresiones ver el Apéndice.(D).

Funcionales Híbridos

Los funcionales híbridos se toman como una aproximación al funcional de la energía de intercambio-correlación en la DFT, donde se involucra el intercambio exacto proveniente de la teoría de Hartree-Fock (HF) e intercambio y correlación de otras fuentes como LDA, GGA o métodos empíricos, como se muestra en la siguiente expresión

$$E_{xc}^{hyb} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (3.55)$$

el coeficiente α se escoge tanto que asuma el valor específico de 1/2 en el esquema *ab initio*, o que se parametrizen con algunas propiedades de base de datos moleculares en el esquema semiempírico.

El esquema híbrido para construir funcionales de la densidad aproximados fue introducido por Becke en 1993 [16], y recientemente se ha convertido en un esquema muy usado para calcular las estructuras electrónicas. La razón es que estos métodos híbridos, mientras requieren un esfuerzo moderado computacional para la parte de HF dan resultados estructurales y energéticos comparables con aquellos obtenidos con métodos que demandan más poder de cómputo, como es el caso de la Teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2) y algunas veces métodos de Interacción de Configuraciones (CI) [79].

Görling y Levy [56] mostraron que los esquemas híbridos tienen una justificación rigurosa formal con el esquema exacto de DFT, cuando esto es formulado como un método generalizado de Khon-Sham (KS). La densidad del estado base sigue siendo descrita por un determinante de Slater, pero a diferencia del esquema de KS, este no corresponde a la minimización del valor de expectación de la energía cinética F_{KS} . En su lugar, se obtiene al minimizar un funcional diferente con la constricción de que la función de onda se pueda escribir como un determinante de Slater. Si el funcional se escoge que sea

$$F_{HF-KS} = \langle \Psi | \hat{T} + \alpha \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = F_{KS} + \alpha E_H[\Psi] + \alpha E_x[\Psi] \quad (3.56)$$

donde $F_{KS} = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle$ es el valor esperado de la energía cinética en el esquema de Khon-Sham. Esta propuesta se conoce como el método de Hartree-Fock-Khon-Sham (HF-KS) que se parece al método de HF, pero este contiene un término desconocido de correlación exacta formal ausente en el HF estándar. Como ya se mencionó, el método generalizado de KS, donde el funcional (3.56) se minimiza respecto al determinante Ψ , y el resto de la energía se trata dentro de la aproximación usual del problema de Khon-Sham, con el típico GGA [16] y algunos otras aproximaciones GGA más recientes. El valor óptimo obtenido al parametrizar con datos experimentales, como el caso de B3LYP [16], es aquel que maximiza la cancelación de errores entre el intercambio aproximado y los funcionales de correlación [137].

Para esquematizar uno de los funcionales de intercambio-correlación tenemos el B3LYP que usa la parte de correlación de LYP [93]

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{DFT}) + a_x E_x^{Becke} + a_c E_c^{LYP} \quad (3.57)$$

donde $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$ son los parámetros empíricos sugeridas por Becke [15], determinados al ajustar el conjunto de valores experimentales de energías de atomización¹⁰, energías atómicas, potenciales de ionización y afinidades de algunas moléculas [15, 75, 150].

Correlación Fuerte: LDA+U

Tanto el funcional LDA y GGA no describen correctamente a los estados electrónicos bien localizados y fuertemente interactuantes, como es el caso de compuestos de óxidos metálicos y elementos de las tierras raras. Se han desarrollado varias metodologías de los funcionales para incorporar efectos que se esperan sean importantes físicamente. Dos de estos métodos se denominan SIC y LDA+U, y los cuales se pueden usar al mismo tiempo.

Los SIC se refieren a métodos que usan funcionales aproximados y añaden co-

¹⁰También se le llama energía de disociación. Se define como la diferencia de energía de una molécula y sus componentes. Por ejemplo para PH_2 se puede obtener como $E(\text{P}) + 2E(\text{H}) - E(\text{PH}_2)$ [46].

rrecciones que intentan eliminar la auto-interacción no física presente en muchos funcionales para el intercambio y correlación E_{xc} . La auto-interacción de un electrón consigo mismo se elimina con el tratamiento exacto del intercambio en la aproximación de Hartree-Fock. Sin embargo este no es el caso en las aproximaciones para los funcionales E_{xc} , pues los errores pueden ser significativos ya que estos términos involucran interacciones coulombianas grandes.

El acrónimo $LDA+U$ se le da a los métodos que involucran cálculos tipo LDA o GGA acoplados con una interacción adicional dependiente del momento orbital [6, 7]. La interacción adicional sólo se considera para orbitales tipo atómico altamente localizados en el mismo sitio, es decir, de la misma forma que la interacción U en los modelos de Hubbard [68]. El efecto de añadir este término es mover los orbitales localizados relativamente a los otros orbitales, intenta corregir los errores que se sabe son muy grandes en los cálculos usuales LDA o GGA [102].

Por todo lo anterior, uno de los métodos para estimar la contribución de campo medio del término de Hubbard, que dan lugar a un potencial LDA+U es el llamado LDA+U^{SIC} [5, 7], el cual está implementada en el código WIEN2k [17] con una corrección aproximada para la *auto-interacción*. Esta es probablemente la corrección más apropiada para sistemas fuertemente correlacionados y para el método de potencial completo (*full-potential method*), del cual hablaremos más adelante. Se sugiere usar $U_{eff} = U - J$ efectiva; con J el término asociado a las integrales de intercambio.

Una situación que ocurre con los funcionales LDA¹¹, es que se obtiene de manera razonable la energía de estos sistemas, sin embargo fallan al describir sus brechas de energías prohibidas. Por lo que el primer problema que se encuentra la LDA es reproducir dichas brechas de manera correcta, y para ello es necesaria una descripción más precisa de los niveles de energía de una sólo electrón. En LDA los eigenvalores que se obtienen como las derivadas del funcional de energía total con respecto del número de ocupación no tienen ningún significado físico, como es el caso de las energías de cada nivel de un sólo electrón, por lo tanto, éstos no dan una descripción exacta de los estados de un sólo electrón en un sistema fuertemente correlacionado. El

¹¹En esta sección al mencionar el término LDA nos referimos tanto al caso no polarizado (LDA) como al polarizado (LSDA).

problema es que la derivada del funcional de la energía total con respecto al número de ocupación es continua para todos los estados electrónicos, lo cual no ocurre con la teoría exacta DFT, donde la derivada debe de ser discontinua a valores enteros del número de ocupación de acuerdo con Perdew et al. [122]. Además Gunnarsson y Schönhammer [54] mostraron que la discontinuidad en el potencial de un sólo electrón puede aportar una gran contribución al BG. Por esta razón, además del doble conteo de la interacción coulombiana ya mencionada, la LDA no describe correctamente la brecha prohibida(BG) de los aislantes y semiconductores. Esta característica de la teoría exacta de los funcionales de la densidad se convierte importante para los estados bien localizados en el límite atómico, donde se esperan números entero de ocupación. Anisimov *et al.* [6] sugirieron como superar esta deficiencia de LDA al añadir una corrección dependiente del orbital al potencial LDA, el cual es el método LDA+U.

Las ecuaciones LDA mismas están construidas como en la teoría de campo medio (Hartree-Fock), y se pueden modificar para que tomen en cuenta la interacción Coulombiana U en el mismo sitio, i.e. que se puede tomar la LDA como una solución homogénea análoga a las ecuaciones de HF. Es decir, que la LDA da la solución correcta de las ecuaciones de HF cuando la libertad variacional está restringida bajo el requerimiento que las ocupaciones de los orbitales d of sean igualmente promediadas¹². El espacio de variación se extiende cuando se le añade una corrección al funcional LDA correspondiente a la desviación de ocupación de los orbitales $n_{m\sigma}$ del promedio n_0

$$\begin{aligned}
 E = E_{LDA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U(n_{m\sigma} - n_0)(n_{m'-\sigma} - n_0) \\
 + \sum_{m \neq m',\sigma} (U - J)(n_{m\sigma} - n_0)(n_{m'\sigma} - n_0)
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

donde J es el parámetro de intercambio. El potencial de un sólo electrón $V_{m\sigma}$ depende

¹² $n_0 = \sum_{m\sigma} n_{m\sigma} / n_{df}$, con $n_{df} = 10$ ó $n_{df} = 14$, dependiendo del tipo orbital.

del orbital en esta aproximación

$$V_{m\sigma} = V_{LDA} + \sum_{m'} U(n_{m'-\sigma} - n_0) + \sum_{m \neq m'} (U - J)(n_{m'\sigma} - n_0) \quad (3.59)$$

Este esquema se basa en la sugerencia de que LDA corresponde a la solución homogénea de las ecuaciones de HF con igual número promedio de ocupación de los orbitales d o f . Por lo que la idea general de LDA+U es la misma que la del modelo de Anderson [4]: dividir el sistema en dos subsistemas, uno con los estados de carácter localizado d o f , donde la interacción Coulombiana ($d-d$ o $f-f$) se tome a través de un Hamiltoniano modelo, y otro con los orbitales deslocalizados (s y p) que se pueden describir usando un potencial de un electrón independiente del orbital (LDA). La repulsión Coulombiana intra-sitio la podemos escribir como

$$E^{Coul}[n_i] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (3.60)$$

Donde n_i es el conjunto de la ocupación de los estados localizados.

Si ahora se considera un ion $d(f)$ como un sistema abierto con un número fluctuante de electrones $d(f)$, la interacción coulombiana $d-d(f-f)$ en función del número de electrones $d(f)$ n_{df} se obtiene con una buena aproximación¹³. De esto, la forma correcta para la energía intra-sitio debe ser

$$E_{dd/f}^{LDA}(n_{df}) = \frac{U}{2} n_{df} (n_{df} - 1) \quad (3.61)$$

Donde la expresión (3.60) es válida sólo para un número entero de ocupación mientras (3.61), en LDA, es válida para número de ocupación fraccionario. La razón es que en LDA la derivada del funcional de la energía total con respecto al número de ocupación es una función continua, y como ya dijimos anteriormente, ésta debería de ser discontinua desde el punto de vista exacto de la DFT. Por lo cual para corregir esto, se debe de restar (3.61) de la expresión del funcional de la energía total y añadir

¹³Pero no es el caso de las energías orbitales.

un término tipo Hubbard (el término con U), obteniendo el siguiente funcional

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} - \frac{U}{2}n_{df}(n_{df} - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (3.62)$$

Las energías de los orbitales o eigenvalores están dadas por

$$\epsilon_i = \frac{\partial E_{LDA+U}}{\partial n_i} = \epsilon_{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right) \quad (3.63)$$

Esta expresión nos da el corrimiento LDA de la energía del orbital $-U/2$ para los orbitales ocupados ($n_i = 1$) y $U/2$ para orbitales no ocupados ($n_i = 0$). Una formula parecida se encuentra para el potencial dependiente del orbital

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{LDA}(\mathbf{r}) + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right) \quad (3.64)$$

La expresión (3.61) restaura la discontinuidad que debe de presentar el potencial de la DFT. El funcional (3.62) omite el intercambio y la no esfericidad de la interacción $d-d(f-f)$. Si se modelan los estados localizados con el modelo de Hubbard degenerado, tomando en cuenta la interacción de intercambio para electrones con la misma proyección de espín σ , la interacción de energía será $(U - J)$, y con espines diferentes sigue siendo U

$$E = \frac{1}{2}\bar{U} \sum_{m,m',\sigma} n_{m\sigma}n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2}(\bar{U} - \bar{J}) \sum_{m \neq m', m', \sigma} n_{m\sigma}n_{m'\sigma} \quad (3.65)$$

donde \bar{U} y \bar{J} son los elementos de matriz promediados esféricamente de la interacción apantallada electrón- electrón (para ver detalle de cálculo consultar Anisimov *et al.* [5]).

En LDA el intercambio se toma en cuenta parcialmente, de modo que el número de electrones con diferente proyección de espín sean equivalentes¹⁴. Lo cual lleva a la siguiente expresión para la energía de Coulomb LDA de las interacciones $d-d(f-f)$

¹⁴ $n_{df} \uparrow = n_{df} \downarrow, n_{df} = n_{df} \uparrow + n_{df} \downarrow$.

como función del número total de electrones $d(f)$ ¹⁵.

$$E_{LDA}^{Coul} = \frac{U}{2}n_{df}(n_{df} - 1) - \frac{J}{4}n_{df}(n_{df} - 2) \quad (3.66)$$

Tomando en cuenta (3.65) y (3.66), se puede escribir el funcional de la energía total de la forma [5]:

$$\begin{aligned} E_{LDA+U} = E_{LDA} &- \left[\frac{U}{2}n_{df}(n_{df} - 1) - \frac{J}{4}n_{df}(n_{df} - 2) \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'}n_{m\sigma}n_{m'-\sigma} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', m', \sigma} (U_{mm'} - J_{mm'})n_{m\sigma}n_{m'\sigma} \end{aligned} \quad (3.67)$$

3.3. Métodos Computacionales.

3.3.1. Resolución del problema electrónico.

En la práctica, el problema matemático central que se presenta para resolver un sistema electrónico con la aproximación de partícula independiente, es tratar de encontrar las soluciones de N ecuaciones parciales acopladas en tres dimensiones autoconsistentemente. Para poder hacerlo se han formulado diferentes métodos que nos permiten tener resultados de esta clase de sistemas.

Primero tenemos que hacer una distinción entre los electrones que forman nuestro sistema. Los *electrones de valencia* que son los responsables de la formación de enlaces y los *electrones de la coraza* (*core electrons*) que son los que se encuentran fuertemente atados al núcleo sin participar en los enlaces químicos - se pueden considerar como orbitales fijos pero recordando que si son afectados, aunque de manera menos intensa por el campo cristalino o molecular. También se puede mencionar que en algunas ocasiones existen *electrones de semi-coraza* (*semi-core electrons*) que no participan de manera activa en la formación de enlaces, pero son muy cercanos en

¹⁵ $n_{df} = \sum n_i$.

energías a los electrones de valencia, de manera que son afectados de alguna forma por el ambiente que los rodea. Las funciones de onda de estos electrones no se pueden considerar fijas, ya que se polarizan. Debido a esta distinción entre los electrones que forman a un átomo existen dos clases de métodos que toman en cuenta esto para resolver el sistema electrónico, el llamado de todos los electrones (*All-electron*) y el de los pseudopotenciales, donde cada uno de ellos presentan sus propias ventajas y desventajas para describir las propiedades del sistema.

Métodos de todos los electrones (*All-electron methods*)

Estos métodos toman explícitamente todos los electrones, los de valencia, los de la coraza y los de semi-coraza. Debido a las diferentes características de estos orbitales, se tratan de diferente manera. Una clase de métodos trata de dividir el espacio en regiones esféricas alrededor de los átomos y regiones intersticiales, requiriendo que las funciones base sean continuas y diferenciales a través de las fronteras. Las soluciones en el intersticio son *aumentadas* con ondas parciales dentro de cada esfera, llevando así a funciones base que dependen de la energía. Esta dependencia de energía surge por la condición que hace que coincidan en las superficies de las esferas. De ahí que las funciones bases sean flexibles y determinadas consistentemente para las energías que resuelven la ecuación de Schrödinger del sistema en estudio. Otra clase de métodos de todos los electrones son aquellos en que los orbitales son fijos e independientes de la energía. Estos son más fáciles de manejar ya que no es necesario encontrar las raíces de ninguna ecuación característica.

Dentro de la primer metodología, se obtiene una buena descripción de los estados de coraza por las soluciones tipo atómico, sujetas a las condiciones a la frontera adecuadas en la superficie de las esferas con una contribución muy pequeñas de las partes intersticiales. Para los estados de valencia la contribución intersticial, relacionadas con los enlaces inter-atómicos, es más importante, pero ésta varía suavemente en el espacio. Este tipo de funciones base son aumentadas con orbitales de índole atómicos dentro de las regiones esféricas alrededor de cada átomo, el cual ya no estará tan relacionando con los orbitales del átomo aislado.

En los métodos de conjunto base de orbitales fijos, los electrones de coraza son

representados por un número mínimo de funciones base que reproduzcan de manera más precisa las características del orbital atómico correspondiente; lo cual ayuda computacionalmente para lidiar con estos estados casi inertes. Los electrones de valencia son representados por conjuntos de funciones base más completos tales como dos o tres conjuntos de orbitales por componente de momento angular. Esto ayuda a la descripción del enlace químico, donde los orbitales electrónicos son muy diferentes a los orbitales atómicos. Los electrones de la semi-coraza se tratan de manera similar a los electrones de valencia, pero con menos libertad variacional al nivel de los conjuntos base para reducir el costo computacional.

En los métodos de ondas parciales aumentadas (*augmented partial-wave methods*), se requieren que las derivadas logarítmicas de la parte radial de las funciones de onda en la superficie de las esferas sean continuas. Las condiciones de empate en la frontera dependen de los eigenvalores asociados con las funciones de onda. Esto se puede satisfacer, en principio, al recalcular las derivadas logarítmicas en los eigenvalores correctos en cada interacción autoconsistente. Otra manera, que es más rápida y más estable, es linealizar las condiciones de empate alrededor de la energía de referencia (o algunas energías de referencia) que sea(n) representativa(s) de los eigenvalores que la función de onda toma en dicho ambiente. Estos métodos se llaman *Métodos Lineales* [102].

Métodos Pseudopotenciales

La justificación para usar esta metodología proviene del hecho de que los electrones de la coraza no participan de manera activa en los enlaces químicos, por lo cual se construye un núcleo efectivo o *ion de coraza*, que representa al núcleo junto con sus electrones de coraza. De ahí que se puede remplazar el núcleo atómico por una carga puntual efectiva $Z_V = Z - Z_{cor}$, siendo Z_{cor} la carga asociada con los electrones de la coraza. De esta manera el número de electrones a tratar explícitamente es mucho menor, por lo cual se disminuye de manera significativa el número de estados electrónicos requeridos y el tamaño del conjunto base. Sin embargo, la interacción entre los electrones de valencia y los de la coraza ya no es solamente la interacción coulombiana; ahora se incluye la parte de la interacción electrón-electrón relacionada

con el apantallamiento de la carga nuclear por los electrones de la coraza, por lo cual ahora se tiene que tomar en cuenta un potencial coulombiano apantallado.

Este potencial debe de tomar en cuenta la ortogonalización de los electrones de valencia con respecto a los electrones de coraza con el mismo momento angular, de esta manera producir las funciones de onda de valencia con el número de nodos adecuados. Esto se debe de lograr empatando los orbitales de valencia con una función de onda atómica adecuada en la región de la coraza.

Una manera alternativa, es suponer que una descripción buena de las funciones de onda de valencia dentro de la región de la coraza no es necesaria en la mayoría de las ocasiones, ya que lo que más interesa son la propiedades de los enlaces. Por lo tanto, como no hay mucha información crucial dentro del radio de coraza, se procede a remplazarla con una función de pseudo-onda, suave sin nodos. Se le llama pseudo-onda, ya que no le corresponde a ningún orbital del problema atómico original. Al ser sin nodos, esto corresponde ahora al estado más bajo de un problema efectivo pseudo-atómico, donde el potencial real ha sido remplazado por un *pseudopotencial* o potencial de coraza efectivo [102].

Tipos de conjuntos base

Recordemos que la representación de los orbitales de Khon-Sham requieren que se escojan conjuntos base para el espacio de Hilbert del sistema. Existen muchas opciones para estos conjuntos, los cuales se basan en las características generales del problema electrónico, y en las características particulares del problema a estudiar. Estas se pueden clasificar:

- *Conjuntos base extendidos (extended basis sets)*: Estas funciones no están localizadas, pueden ser tanto independientes de la posición nuclear o centradas en el núcleo. El resultado importante es que cubran todo el espacio. Son buenas para sistemas sólidos y líquidos. Tienden a ser ineficientes en sistemas moleculares.

Entre estos conjuntos base podemos mencionar las ondas planas (PW-*plane waves*), las cuales se emplean por su simplicidad debido a que su transformada

de Fourier hace más fácil la derivación del teorema de Bloch (Apéndice.C.4). Como las PW son eigenfunciones de la ecuación de Schrödinger con un potencial constante, son la base natural para describir las bandas en la aproximación de un electrón casi libre que provee de un entendimiento dentro de la estructura de bandas de muchos materiales.

Los pseudopotenciales están entrelazados con estas bases ya que permiten cálculos con un número factible de ondas planas.

Dos metodologías han traído al marco de acción de los funcionales a las ondas planas ortogonalizadas (OPW-*orthogonalized plane waves*): Los pseudopotenciales ultra-suaves y la formulación del Proyector de Ondas Aumentadas (PAW-*projector augmented waves*).

- *Conjuntos base localizados (localized basis sets)*: Las funciones base localizadas se encuentran principalmente centradas en las posiciones atómicas, pero también pueden centrarse entre los enlaces (punto medio entre dos enlaces covalentes), es decir en posiciones fijas distintas a las de las posiciones atómicas. Son usadas más para sistemas moleculares pero pueden usarse para sistemas periódicos.

Los orbitales localizados tipo atómico o *localized atomic-(like) orbitals* (LCAO) proveen de una base que captura la esencia de las características atómicas de moléculas y sólidos. Podemos mencionar las bases localizadas más usadas como los orbitales tipo Slater, gaussianas, y orbitales radiales numéricos tipo atómicos.

- *Conjuntos base mezclados (mixed basis sets)*: Estos conjuntos base involucran una combinación de funciones extendidas y localizadas. Se trata de tomar lo mejor de estas funciones, aunque también acarreen las dificultades técnicas de ambos conjuntos.
- *Conjuntos base aumentados (augmented basis sets)*: Aquí se aumentan los conjuntos base extendidos o los conjuntos base centrado en los átomos, con funciones tipo atómico en regiones esféricas alrededor del núcleo (los muffin-tin [102]). Los métodos basados en este tipo de conjuntos base tienden a ser muy exactos. Como las funciones base son flexibles, entonces pocas de ellas se nece-

sitan para alcanzar la convergencia del conjunto base, y así el nivel de exactitud del cálculo se puede llevar hasta los límites. Sin embargo, son más complicados técnicamente.

Los orbitales Muffin-Tin (MTOs) son localizados, funciones aumentadas que pueden llevar a descripciones físicas significativas de los estados electrónicos en términos de una *base mínima*. Cualquiera de los métodos aumentados se pueden escribir de la forma familiar de la ecuación secular lineal en la energía que involucra un hamiltoniano y una matriz de traslape. La simplificación de esto nos ha llevado a desarrollo de los métodos del potencial completo (*Full-potential Method*), de modo que el método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) dan las soluciones más precisas de las ecuaciones de Khon-Sham. El método de orbitales de Muffin-tin linealizado (LMTO) describe los estados electrónicos en términos de un hamiltoniano lineal reducido con funciones base que son localizadas y diseñadas para dar una comprensión de los estados electrónicos. LMTO involucran bases pequeñas y debe modelar de manera *ab initio* la forma de un hamiltoniano ortogonal con todas los elementos de matriz derivados del hamiltoniano fundamental de Khon-Sham.

En particular, en este trabajo se utilizan dos métodos. El método FP-LAPW (*Full-Potential-Linearized Augmented Plane Waves*) que es una de las implementaciones más precisas de DFT mediante el uso del código Wien2k [17]. El segundo usa la metodología de pseudopotencial con LCAO (*localized atomic-(like) orbitals*) en el programa CRYSTAL06 [39].

El término *full potential* se refiere a que no se realizan aproximaciones sobre el potencial a diferencia de otros métodos como el ASA-LMTO (*Atomic Sphere Approximation-Linearized Muffin-Tin Orbital*). LMTO es otro tipo de base en la cual escribir la función de onda y el término ASA se refiere a que sólo se considera la parte esférica del potencial dentro de las esferas llamadas Muffin-Tin, es decir que sólo se utiliza el término con $l=0$ en la expansión del potencial en la base de armónicos esféricos $Y_{lm}(\mathbf{r})$.

El método FP-LAPW

Está fundamentado en el método de ondas planas aumentadas o *Augmented Plane Waves* (APW) desarrollado en 1937 por Slater [145, 147]. La parte fundamental del método APW consiste en suponer que cerca del núcleo el potencial y las eigenfunciones no cambian mucho al caso de un átomo aislado, es decir que varían mucho con la distancia radial \mathbf{r} y conservan una simetría casi esférica. Por otra parte, en las regiones intersticiales el potencial y las funciones de onda varían suavemente. Debido a esto se puede dividir a la celda unitaria en diferentes regiones usando diferentes bases de funciones en cada una de ellas. Una de las zonas es una esfera centrada en cada uno de los átomos, llamada esfera de *Muffin-Tin*, en donde las bases empleadas son soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger. En la región intersticial se usa una base de ondas planas suponiendo que el potencial es constante o al menos que tienda a ser uniforme. La esquematización de la división del espacio se puede ver en la Fig.(3.2).

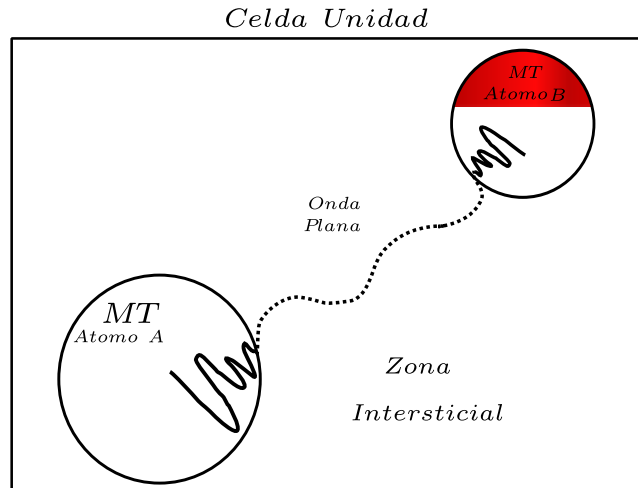


Figura 3.2: Esquematización de la división de la celda unitaria de un cristal en su región intersticial y sus esferas *Muffin-Tin* de cada átomo en la celda. Así mismo el esquema de una onda plana aumentada.

De ahí que, una función base APW consiste en una combinación dada de ondas planas en la zona intersticial que es aumentada dentro de cada esfera con otra com-

binación lineal dada de las soluciones radiales $u_l(\mathbf{r}, E_l)$ de la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{esf}(r) - E_l \right] r u_l = 0 \quad (3.68)$$

donde E_l es un parámetro que representa el nivel de energía correspondiente a la función u_l y V_{esf} la componente esférica del potencial dentro de la esfera, el cual es el potencial con el que se calculan las u_l que conforman la base APW. Y se escribe

$$\varphi^{APW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_{K_n} c_{K_n} e^{i(\mathbf{K}_n + \mathbf{k})\mathbf{r}}, & r \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}), & r \in \text{esfera de MT} \end{cases} \quad (3.69)$$

con Ω el volumen de la celda unitaria, c_{K_n} y A_{lm} son los coeficientes de expansión, \mathbf{K}_n los vectores de la red recíproca y \mathbf{k} el vector de onda que pertenece a la primera zona de Brillouin.

Un problema que se da, es que las funciones APW son soluciones de la ecuación de Schrödinger sólo para el valor de la energía E_l , cuya consecuencia se manifiesta al no permitir variaciones de la función de onda cuando la energía de la banda se aleja del valor E_l . Por lo tanto E_l debe ser igual a la energía de la banda, lo cual implica que esta última no pueda obtenerse para un punto \mathbf{k} dado en una sola diagonalización. Esto quiere decir, que para encontrar la solución del problema se debe encontrar el determinante de la ecuación de Khon-Sham en función de la energía de la banda y de ahí calcular las raíces del polinomio característico, el cual es no lineal. Ésto demanda mucho tiempo computacional, y aún más si se quiere resolver la ecuación para cada punto \mathbf{k} de la zona de Brillouin.

Para solucionar esta problemática surgió el método LAPW (*Linearized Augmented Plane Waves*) [144], el cual considera dentro de la esfera de *Muffin-Tin* una base cuyos elementos son una combinación lineal de, no sólo funciones radiales $u_l(\mathbf{r}, E_l)$, sino de su derivada respecto a la energía $\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)$. Por lo tanto las funciones base para resolver las ecuaciones de Khon-Sham con el método LAPW son

$$\varphi^{LAPW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_{K_n} c_{K_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & r \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} [A_{lm, \mathbf{k}_n} u_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm, \mathbf{k}_n} \dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r \in \text{esfera de MT} \end{cases} \quad (3.70)$$

Donde \mathbf{k}_n es la suma de $\mathbf{k} + \mathbf{K}_n$, u_l se define igual que en el método APW y \dot{u}_l se calcula resolviendo la ecuación

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{esf}(r) - E_r \right] r\dot{u}_l = ru_l \quad (3.71)$$

donde A_{lm,\mathbf{k}_n} y B_{lm,\mathbf{k}_n} son los coeficientes de expansión que se determinan requiriendo que φ^{LAPW} , así como su derivada, sea continua en la superficie de la esfera de *Muffin-Tin*, por eso se ponen los subíndices \mathbf{k}_n que indican que los coeficientes dependen de $\mathbf{k} + \mathbf{K}_n$. En este sentido se dice que la onda plana intersticial es aumentada en la región de *Muffin-Tin* con otra función. De esta manera, E_l se convierte en un parámetro fijo, el cual se espera que no cambien mucho respecto a la energía del centro de cada banda para optimizar la eficiencia de la base.

Se dice que las funciones LAPW son linealizadas porque, al suponer que E_l no cambia mucho respecto a la energía de la banda, se piensa que el término de la función radial \dot{u}_l como el primer orden de una expansión de Taylor en E_l como

$$u(\mathbf{r}, \epsilon) = u(\mathbf{r}, E_l) + (\epsilon - E_l)\dot{u}(\mathbf{r}, E_l) + \vartheta((\epsilon - E_l)) \quad (3.72)$$

De esta última ecuación se observa que el error que se introduce es cuadrático en $(\epsilon - E_l)$ para las autofunciones y de cuarto orden para las energías. Debido a esto, se considera que las funciones LAPW son una buena base en un intervalo relativamente amplio de energías, permitiendo, por ejemplo, tratar a todas las bandas de valencia con un sólo conjunto E_l . La ventaja que presentan las ondas planas es que son una base completa y de fácil implementación. Controlando el número de ondas planas en la base se puede obtener una precisión dada en la energía total. Esto se logra ajustando el valor del parámetro de corte $R_{MT}K_{max}$, donde R_{MT} es el radio de la esfera atómica más pequeña en la celda unidad y K_{max} es la mayor magnitud que alcanza \mathbf{K}_n en la ecuación (3.69). Este parámetro de corte determina el tamaño de la matriz correspondiente a la zona intersticial.

En el método LAPW las esferas de *Muffin-Tin* asociadas a los átomos en la celda unitaria no se deben de traslapar, a diferencia de lo que ocurren en el método LMTO, en el cual se requiere para tener un cálculo más preciso, que los radios de las esferas

sean grandes con el fin de llenar todo el espacio intersticial.

Finalmente, el potencial del sólido, que no debe confundirse con el potencial V_{esf} que se utiliza para encontrar la base de funciones dentro de cada esfera de *Muffin-Tin*, se expande como

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{K_n} V_{K_n} e^{i\mathbf{K}_n \mathbf{r}} & r \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r \in \text{esfera de MT} \end{cases} \quad (3.73)$$

de manera análoga la densidad electrónica.

El método LCAO

Otra manera de describir una base para resolver el problema electrónico en los sólidos, es por medio del método conocido como la *aproximación de enlace fuerte* o combinaciones lineales de orbitales atómicos LCAO (*Linear Combinations of Atomic Orbitals*). Esto fue introducido por John Lennard-Jones en 1929 con la descripción del enlace en moléculas diatómicas de la primera fila de la tabla periódica, y usado después por Linus Pauling para el H_2^+ [108, 116].

En los semiconductores con enlaces covalentes, los electrones de valencia son concentrados principalmente en los enlaces. Por lo tanto las funciones de onda de los electrones de valencia deberían ser muy similares a los orbitales de enlace encontrados en moléculas. Además de ser una aproximación buena para calcular la estructura de los orbitales de valencia, el método LCAO tiene la ventaja de que la estructura de bandas puede ser definida en términos de un número pequeño de parámetros de traslape. Los parámetros de traslape tienen una interpretación física simple como la representación de las interacciones entre los electrones en los átomos adyacentes.

En éste método se refiere a que se puede expresar a cada orbital cristalino, $\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, como una combinación lineal de funciones de Bloch (FB), $\phi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, definidas en

términos de las funciones locales, $\varphi_\mu(\mathbf{r})$ que se refieren a los orbitales atómicos (OA).

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(\mathbf{k}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (3.74)$$

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} \quad (3.75)$$

Donde \mathbf{A}_{μ} denota las coordenadas de los núcleos en la celda de referencia en la que φ_{μ} esta centrada, y la suma en \mathbf{g} se extiende al conjunto de todos los vectores de la red \mathbf{g} . Las funciones locales se expresan como combinaciones lineales de un cierto número, n_G , de un conjunto base individual normalizado de funciones tipo Gaussianas (FTG) caracterizadas por el mismo centro, con coeficientes fijos, d_j y exponentes, α_j , definidas

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) = \sum_j^{n_G} d_j G(\alpha_j, \mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) \quad (3.76)$$

Los orbitales atómicos pertenecen a un átomo dado y se agrupan en *capas*, λ . Las capas pueden contener todos los orbitales atómicos (OA) con los mismos números cuánticos, n y l , (por ejemplo las capas 3s, 2p, 3p), o todos los OA con el mismo número cuántico principal, n , si el número de FTG y los exponentes correspondientes son los mismos para todos ellos, especialmente a las capas *sp*¹⁶. Esta forma de agrupar permite una reducción en el número de funciones auxiliares que se necesitan calcular en la evaluación de las integrales electrónicas lo cual incrementa la velocidad del cálculo. Una sola FTG normalizada de tipo-s(G_{λ}) es asociada con cada capa¹⁷. El exponente α es el más pequeño de los exponentes α_i de las Gaussianas en la contracción. La Gaussianas adjunta se usa para calcular los OA que se traslapan y seleccionar el nivel de aproximación que se adoptará para la evaluación de las integrales.

Los coeficientes de expansión de las funciones de Bloch, $a_{\mu i}(\mathbf{k})$, se calculan resolviendo la ecuación matricial para cada vector de la red recíproca \mathbf{k}

$$\mathbf{F}(\mathbf{k})\mathbf{A}(\mathbf{k}) = \mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{E}(\mathbf{k}) \quad (3.77)$$

¹⁶A esto se le conoce como la *constricción de capas sp*.

¹⁷La gaussianas adjunta de la capa λ .

Con $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ es la matriz de traslape de las función de Bloch, $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ es la diagonal de la matriz de energía y $\mathbf{F}(\mathbf{k})$ es la matriz de Fock en el espacio recíproco [39]

$$\mathbf{F}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{F}^{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} \quad (3.78)$$

3.4. Códigos computacionales

3.4.1. Wien2k

El programa **WIEN2k**¹⁸ permite realizar cálculos de la estructura electrónica de sólidos empleando la teoría de Funcionales de la Densidad (**DFT**). Está basado en el potencial completo (linealizado) aumentado con ondas planas (**LAPW**) + un método de orbitales locales (**lo**) (Ver sección (3.3.1)), uno de los esquemas más precisos para los cálculos de estructura de bandas. En **DFT** la aproximación de densidad local (espín) (**LDA**) y la aproximación de gradiente generalizado (**GGA**) se pueden emplear. WIEN2k es un esquema electrónico que incluye efectos relativistas y posee muchas características y propiedades que se pueden calcular [1, 136]:

- **Bandas de energía y Densidad de Estados.**
- Densidades electrónicas y densidades de espín.
- Factor de estructura con rayos-x.
- Energía Total, Fuerzas, Geometrías en Equilibrio.
- **Optimización de la Estructura.** Variando los parámetros de la red.
- Fonones, con un interfaz al programa PHONON de K.Parlinski’.
- Gradientes del Campo Eléctrico, Cambios de Isómeros.
- Campos Hiperfinos.

¹⁸El código completo **LAPW** del potencial completo para sólidos cristalinos ha sido desarrollado por un periodo de 20 años y fue publicada su primera versión por Blaha *et al.* [17]. **WIEN2k** está escrito en FORTRAN 90 y requiere un sistema UNIX(LINUX).

- Polarización de Espín (Estructuras Ferromagnéticas y Antiferromagnéticas).
- Acoplamiento Espín Órbita.
- Espectro de Emisión y Absorción de rayos -x.
- Propiedades Ópticas.
- Superficies de Fermi.
- **LDA, GGA, LDA+U.**
- Interfaze Grficadora.

3.4.2. CRYSTAL06

CRYSTAL es un programa que hace cálculos *ab initio* de la energía del estado base, gradientes de la energía, funciones de onda electrónicas y propiedades de sistemas periódicos. Se puede usar para este fin el Hamiltoniano de Hartree-Fock o Khon-Sham (Se toman potenciales de intercambio-correlación siguiendo los postulados de la DFT). Se tratan bajo el mismo nivel sistemas periódicos en 0 dimensión (moléculas), 1 dimensión (polímeros), 2 dimensiones (superficies) y 3 dimensiones (cristales). En cada caso la aproximación fundamental que se ha hecho es expresar la función de onda de una sola partícula (Orbital Cristalino, OC) como una combinación lineal de funciones de Bloch (FB) definidas en términos de funciones locales llamados orbitales atómicos (OAs) (Ver sección (3.3.1)).

Las funciones locales son combinaciones lineales de funciones tipo Gaussianas (FTG) cuyos exponentes y coeficientes se definen en el archivo de entrada. El programa maneja automáticamente la simetría espacial. El paquete de CRYSTAL se ha desarrollado durante varios años. Para la teoría básica y algoritmos se puede consultar la sección de Teoría en <http://www.crystal.unito.it/theory.html> [39].

Capítulo 4

Estudio del Eu como impureza en el ZnO

Como ya se mencionó en el capítulo (2) correspondiente a los antecedentes, el ZnO y las impurezas lantánidas son de interés tecnológico por sus aplicaciones, pero también lo son por los retos teóricos en relación a la fuerte correlación electrónica debida a los electrones $4f$ en dichos sistemas. El caso particular de una impureza magnética dentro de un metal [100] produce una hibridación entre los orbitales f de la impureza y los orbitales p , d de los átomos del material anfitrión, induciendo así un efecto de resonancia conocido como *Resonancia Kondo*. Como se dijo en la sección.(2.2.1), esta resonancia inusual es generada por un proceso de intercambio entre los electrones localizados y los estados de los electrones libres. La característica del estado Kondo es su propiedad de “estar siempre en resonancia” dado que está afianzado a la energía de Fermi. Aún si el sistema comienza con una energía muy diferente, el efecto Kondo hará que se altere la energía de modo que siempre aparezca la resonancia [86].

El objeto de estudio en esta tesis es el caso de un semiconductor dopado en lugar de un metal. El óxido ZnO es el semiconductor que se toma como el material anfitrión teniendo iones de Eu^1 como impurezas. Los dos estados de oxidación del ion impuro, Eu^{2+} y Eu^{3+} , serán considerados. La analogía entre metales y óxidos con defectos no es totalmente correcta. En el caso de óxidos aislantes la estructura electrónica está

¹El átomo de Eu neutro tiene la configuración electrónica $Eu[Xe]^{54}6s^24f^7$, el ion divalente $Eu^{2+}[Xe]^{54}4f^7$ y el ion trivalente $Eu^{3+}[Xe]4f^6$.

localizada alrededor de los iones, mientras que en el caso de metales lantánidos puros la mayoría de los electrones no están localizados y los electrones pesados (fermiones pesados) están asociados con el defecto. Aunque en el caso de los semiconductores los portadores de carga son responsables de la conducción, reemplazando de manera efectiva el papel de los electrones libres de los metales. Esto permite la existencia de semiconductores Kondo de valencia mixta como el SmB_6 [131] o semiconductores de fermiones pesados basados en Ce [71, 141]. Como un caso intermedio aparecen los óxidos semiconductores dopados, como el caso del semiconductor magnético Co:TiO_2 que presenta una evidencia del efecto Kondo en los datos de transporte eléctrico [128]. En nuestro caso particular, el ZnO es un óxido semiconductor donde la impureza Eu parece jugar un papel parecido al defecto en el metal.

La decisión del uso de la metodología más adecuada para el estudio de la brecha de energía, la densidad de estados y especialmente la banda resonante f para el ZnO:Eu no es una pregunta fácil. Es conocido que el método de la DFT al añadir un intercambio no local tiende a subestimar la brecha prohibida. Además, la presencia de orbitales f ocupados provenientes de la impureza Eu sugiere un término de corrección a la DFT por la fuerte correlación electrónica, como es el caso del término U de Hubbard [6], como aparece en el método LDA+ U (en nuestro caso GGA+ U) [17] con el esquema de doble-conteo de Anisimov et al. [5, 7, 95]. La parametrización estándar de la interacción coulombiana en el sitio involucra dos parámetros U y J . Sin embargo, como para Eu^{2+} hay 7 electrones f , tenemos llenos los estados con espín α y vacíos los de espín β , el papel que juega J se reduce a renormalizar el valor de U . Por lo que tomamos a $J=0$ y sólo establecimos los valores de U [89, 129]. Una de las características importantes en el sistema es que el ion Eu tiene carga +2 y +3. Por esta razón se optó por emplear dos códigos bien conocidos para calcular propiedades en sólidos descritos en el capítulo anterior, con el fin de obtener los cálculos de la estructura electrónica del ZnO:Eu que se presentan en esta sección de la tesis.

El material de este capítulo se divide en tres secciones con las diferentes etapas del proceso de investigación sobre el ZnO:Eu. En la primera sección se muestran los primeros resultados obtenidos en el proceso de selección de un modelo de supercelda, el cual se adecua a los recursos computacionales con los que se cuenta y así mismo se reflejen resultados físicos importantes presentes en los sistemas con impurezas. En la

segunda sección se muestran los resultados al realizar una primer aproximación para relajar la estructura del ZnO causada por la presencia de la impureza. Para ello se lleva a cabo el desplazamiento de uno de los oxígenos vecinos del átomo de europio, sobre una dirección determinada. Cabe mencionar, que el tamaño de la supercelda empleado aquí, es resultado del análisis de la sección anterior. Los resultados en estas dos secciones se obtuvieron solamente con el código WIEN2k-(FP)LAPW² [17] introducido en la sección (3.4). En la última sección se hace una aproximación más adecuada para permitir la relajación del sistema por medio del proceso de “respirado”, al desplazar los cuatro oxígenos vecinos más cercanos del átomo de europio con el fin de encontrar la posición más estable de los oxígenos al percibir la presencia de la impureza. En cada una de las secciones se hace un análisis de las densidades de estados (DOS) obtenidas y así mismo en las últimas dos secciones se estudia las densidades de carga y densidades de espín, respectivamente, que resultan alrededor de cada átomo de la celda. Aquí se usaron los códigos WIEN2K y CRYSTAL06-LCAO [39], en donde se busca una afinidad cualitativa en el resultado de ambos códigos - introducidos en la sección (3.4)- en la región donde la comparación resulta significativa y refuerza la elección de las metodologías empleadas.

La razón principal por la que se usó CRYSTAL06 es porque en él es posible quitar electrones, con el fin de alterar el carácter neutro dentro de la supercelda en los datos de entrada [38]. Esta característica resulta muy importante en el caso de las tierras raras dado que tienen múltiples cargas en los estados iónicos en los que se presentan en un cristal.

4.1. Modelos de Supercelda para el ZnO:Eu

Las impurezas dentro de un cristal se encuentran en una proporción muy pequeña comparada con el resto del material anfitrión que las contiene, sin embargo su presencia hacen evidentes cambios en sus propiedades ópticas y electrónicas. En la realidad, el modelar un sólido de este tipo no es sencillo, ya que para tener una buena aproximación se debe de tomar en cuenta que la periodicidad del sistema introduce

²Full-Potential Linearized Augmented Plane-Waves

interacciones posiblemente falsas defecto-defecto y las dispersiones del defecto introduce estados electrónicos. Todo esto junto con las limitaciones intrínsecas de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) para la estimación exacta de las brechas prohibidas de los semiconductores representa un reto para poder obtener resultados confiables.

Para lidiar con estos problemas se construyeron cuatro modelos de supercelda para el ZnO:Eu. Recordemos que estos modelos son una aproximación para un sistema con una impureza, en realidad el modelo es una aleación entre el Zn, O y Eu. En la Fig.(4.1) se muestran dichos modelos, a los cuales para identificarlos se les ha puesto la etiqueta $M1$, $M2$, $M3$ y $M4$ correspondientemente. Las figuras (4.1a), (4.1c) y (4.1d) están esquematizadas con repeticiones de la supercelda, pero la Fig.(4.1d) no muestra repetición en ninguna dirección. Estos modelos se analizan por medio de la densidad de estados (DOS) correspondientes a los orbitales f y se estudia qué tanto se modifica la interacción entre los electrones en estos orbitales localizados pertenecientes al europio (Eu), a medida que crece el número de átomos en la supercelda. En cada modelo se sustituye un átomo de zinc (Zn) de la supercelda por un átomo de Eu como la impureza, conservando siempre la estructura del óxido de zinc (ZnO), cuyas características se mencionaron en la sección (2.1).

En el caso de los modelos $M1$ y $M2$ se tiene la misma cantidad de átomos, pero la posición del Eu es distinta, así como las dimensiones de los parámetros de la red. Esto hace que cada vez que se repita en el modelo $M2$ no queden como primeros vecinos los átomos de Eu como sucede en $M1$, y se puede ver en la Fig.(4.1a) y Fig.(4.1b). En el caso de los modelos $M3$ y $M4$ hay una cantidad mayor de átomos donde el Eu se colocó en una posición diferente de manera que la interacción entre los orbitales f se evite lo más que sea posible. Con estos modelos se deben analizar los cambios en las DOS correspondientes a los orbitales f . Las características de cada modelos se encuentran detalladas en la Cuadro.(4.1).

Para esta parte de la investigación se usó el programa WIEN2k [17], ya que permite usar el método LDA+U(SIC) [5] mencionado en la sección.(3.2.2), el cual nos permite añadir el valor del parámetro de Hubbard para tomar en cuenta la fuerte correlación electrónica de los orbitales f . En este caso es conveniente llamarle a este

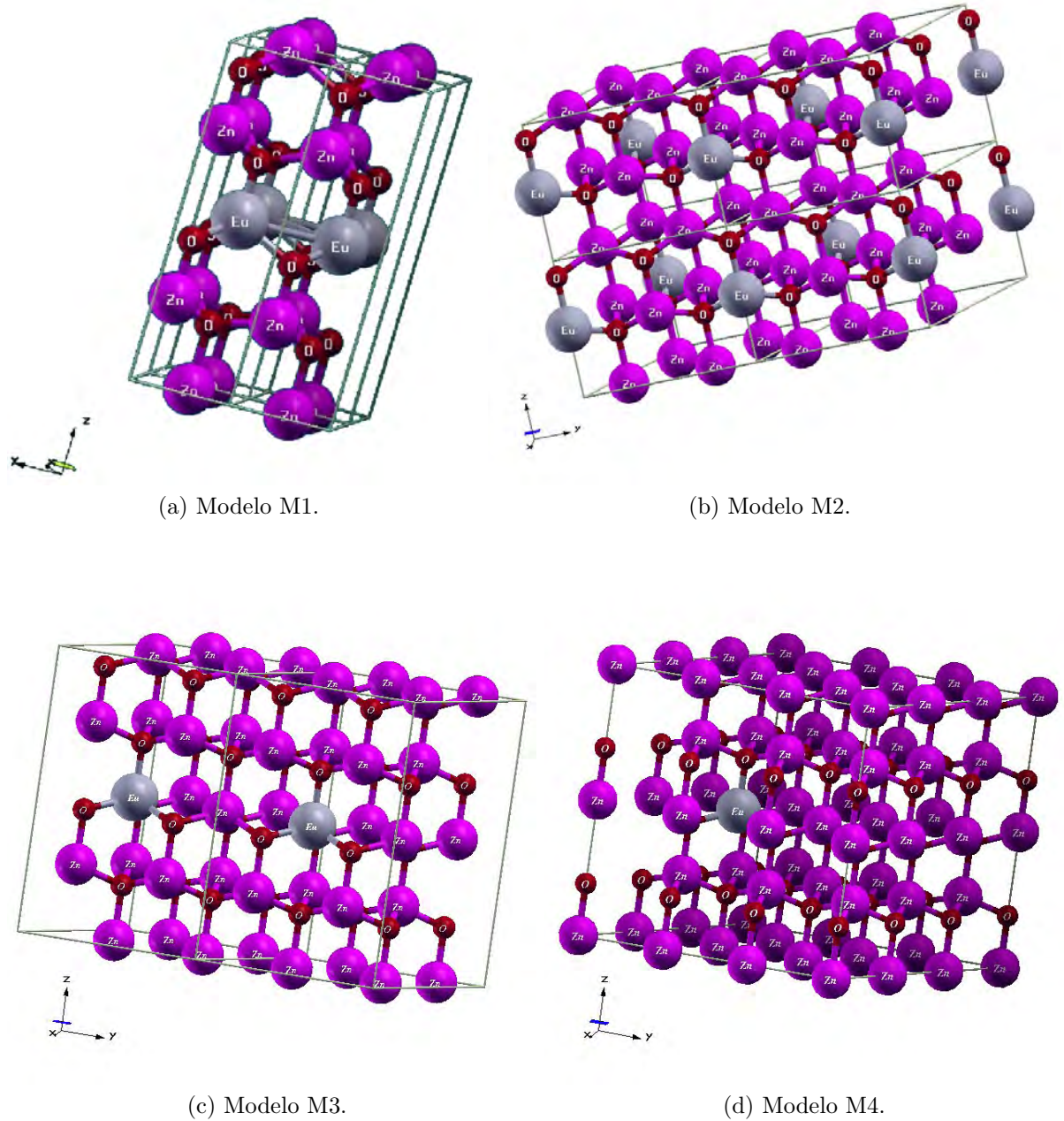
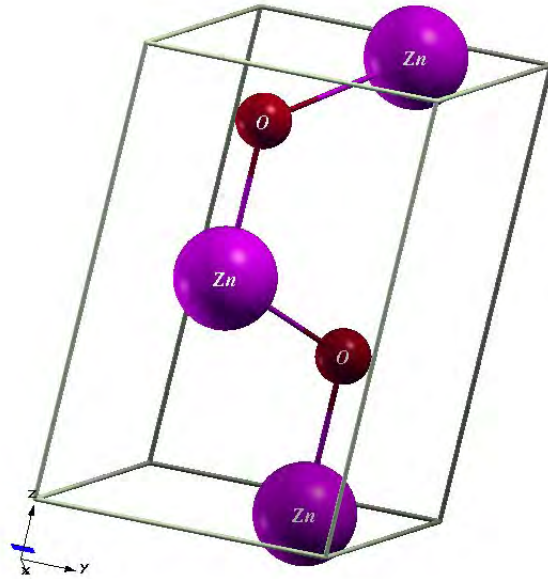


Figura 4.1: Modelos de superceldas M1, M2, M3 y M4.

Cuadro 4.1: Datos de la estructura de los distintos modelos de superceldas.

Red de Bravais: <i>Hexagonal</i>				
Grupo Espacial: 156 (P3m1)				
Parámetros de Red:	<i>Modelo</i>	a [Å]	c [Å]	
	M1	3.249	10.414	
	M2	6.498	5.205	
	M3	6.498	10.410	
Ángulos:	α	β	γ	
	90°	90°	120°	
	Número de átomos en la supercelda:	M1,M2	M3	M4
		8	16	28
De los cuales:	Zn	O	Átomos equivalentes	
	M1	3	4	No tiene repeticiones
	M2	3	4	4 \rightarrow Zn y 4 \rightarrow O 2 Zn tienen \rightarrow 2 rep c/u 2 O tienen \rightarrow 2 rep c/u
	M3	7	8	8 \rightarrow Zn y 8 \rightarrow O 4 Zn tienen \rightarrow 2 rep c/u 4 O tienen \rightarrow 2 rep c/u
M4	13	14	22 \rightarrow Zn y 22 \rightarrow O 6 Zn tienen \rightarrow 2 rep c/u 2 Zn tienen \rightarrow 5 rep c/u 6 O tienen \rightarrow 2 rep c/u 2 O tienen \rightarrow 5 rep c/u	

*En cada supercelda sólo hay un átomo de Eu, el cual no genera repeticiones en ningún modelo ya que se escogió la posición del átomo para que sucediera de esta manera.



Red de Bravais: *Hexagonal*
Grupo Espacial: 186 (P63mc)

Parámetros de Red:	a=b [Å]	c [Å]
	3.24	5.20
Ángulos:	$\alpha = \beta$	γ
	90°	120°
Número de átomos en la celda primitiva	Zn	O
	1	1
Átomos equivalentes:	1	1

Figura 4.2: Celda primitiva del ZnO.

método GGA+U ya que se escogió el potencial de intercambio y correlación GGA de Perdew, Burke y Enzerhof(PBE) [121] que se encuentra en el Apéndice.(D.2).

Es importante mencionar que antes de construir los modelos del material dopado se realizó el cálculo de las DOS, de las bandas de energía y de la densidad de carga del ZnO puro con el programa WIEN2k. Estas características se muestran en el Cuadro y Fig.(4.2). En la Fig.(4.3a) se muestra la DOS total, así mismo las proyecciones de los orbitales s, p y d de uno de los átomos de zinc y un átomo de oxígeno correspondientemente. La brecha prohibida es aproximadamente de 1 eV como se observa en la gráfica de la DOS y en las gráficas de las bandas Fig.(4.3b) y Fig.(4.3c) donde también se puede observar la brecha prohibida directa en la dirección Γ , así como los anchos de banda pertenecientes a los estados de valencia y los estados de conducción. La disminución de la brecha prohibida a la experimental de 3.35 eV es un problema típico que se presenta en la teoría DFT [79, 102].

En la Fig.(4.4) podemos ver las gráficas correspondientes a las densidades de carga en donde se observa que se concentra, como se esperaba, más cantidad de

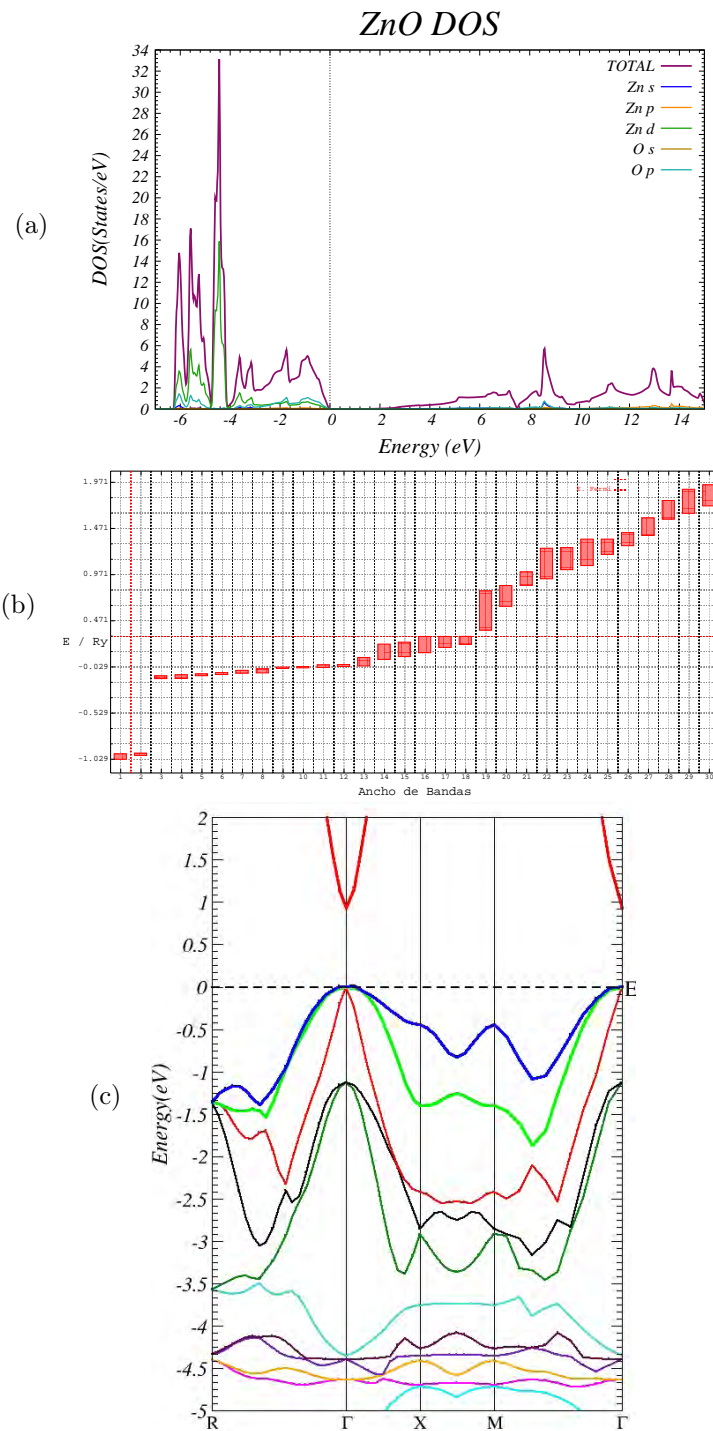
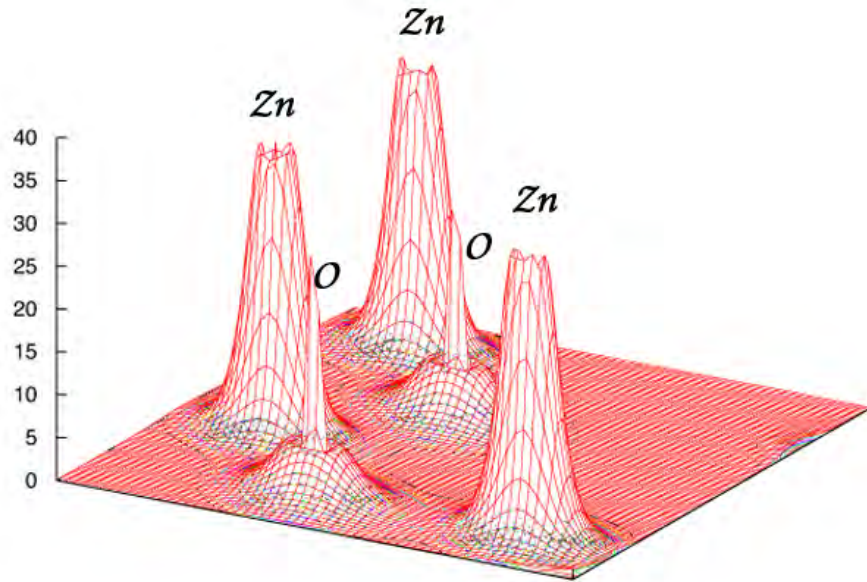
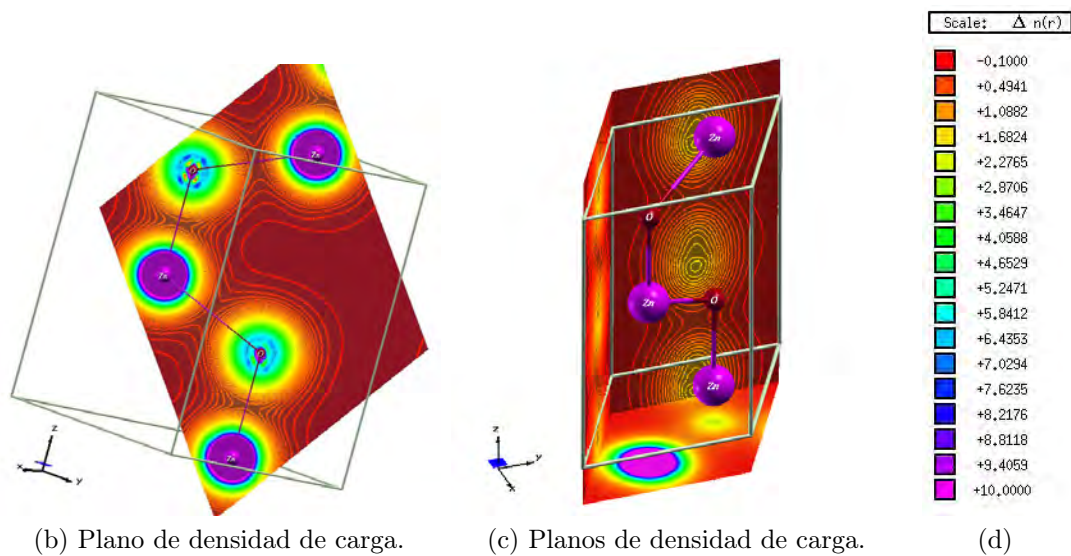


Figura 4.3: (a) Densidad de estados (DOS), (b) ancho de bandas, y (c) bandas del ZnO calculadas con WIEN2k.



(a) Densidad de carga en 3D.



(b) Plano de densidad de carga.

(c) Planos de densidad de carga.

(d)

Figura 4.4: En la gráfica (a) se muestra la densidad de carga del ZnO en 3D. En la gráfica (b) y (c) se muestran planos que son proyecciones de la gráfica (a), en donde el átomo del Zn está de color rosa y el O de color rojo. En (d) se muestra un termómetro de colores para ver la diferencia de carga semi-cuantitativamente alrededor de los átomos.

Radio de la esfera de Muffin-Tin	1.6 Bohrs (<i>M1</i>) 1.8 Bohrs (<i>M2, M3, M4</i>)
Número de puntos en el espacio <i>k</i>	100
Rango de la ventana de energía	-17 Ry a 10.5 Ry
Potencial de intercambio y correlación	GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96) con una separación de energía entre los estados de valencia y de coraza de -6 Ry.

Cuadro 4.2: Parámetros utilizados en WIEN2k.

carga alrededor de los átomos de Zn que en los átomos de O. En las vecindades entre los átomos se pueden ver unas zonas donde aún prevalece carga, mostrando un carácter iónico-covalente entre los oxígenos y los zincs.

Retomando el caso de los cuatro modelos de supercelda que se propusieron. En el caso del cuarto modelo no se obtuvieron resultados para poder comparar con los otros tres modelos, ya que el tiempo de cómputo para cada ciclo autoconsistente fue excesivo en el cluster ollin³, por lo cual para los recursos computacionales con los que se contó, un modelo con éste número de átomos quedó descartado. El análisis que se presenta enseguida es sólo respecto a los modelos *M1*, *M2* y *M3* con los parámetros que se enlistan en el cuadro.(4.2) que son necesarios especificar en WIEN2k.

En la Fig.(4.5) se muestran las gráficas más relevantes donde se pueden observar los cambios que van apareciendo en las DOS de los orbitales *f* conforme aumenta el valor del parámetro de correlación de Hubbard, observando los aspectos cualitativo del comportamiento del sistema. Sin embargo cabe mencionar que sólo mostramos los resultados gráficamente para $U=0.0$ Ry, 0.2 Ry y 0.4 Ry, aunque también se realizaron los cálculos para $U=0.1$ Ry y 0.3 Ry.

³Este cluster se encuentra en el IFUNAM, para mayor información http://www.fisica.unam.mx/ifunam_english/clusters_english/index.php.

Dichos valores fueron escogidos de acuerdo a lo que menciona Cox et. al [30], Lang [33] y otros [63, 64] como valores típicos de la fuerte correlación de las tierras raras que están en el intervalo de 4 a 10 eV. En las Fig. (4.5) se pueden observar que los electrones f - como se les llama muchas ocasiones en la literatura [12, 47, 57, 101, 132]- con espín $\alpha(\uparrow)$ ocupan niveles de energía menores a la energía de Fermi (EF) mientras que los electrones $\beta(\downarrow)$ se ubican con energías superiores con un ancho de banda prohibida bien definida. Al incrementar el valor del parámetro U aumenta el ancho de la banda prohibida apareciendo en la misma un pico alrededor de la EF que se relaciona con una *Resonancia Kondo* [86, 100], dichos estados se encuentran señalados con una flecha con el número 5 en las Fig. (4.5a) (4.5b) (4.5c). En el Cuadro.(4.5), se muestran los datos donde exactamente cruzan los estados sobre la EF. En el caso de $M1$, no se ve claramente la evidencia de la resonancia, por lo que sólo se tienen estos datos para $M2$ y $M3$. En el caso de $M3$ se muestran también donde se encuentra el máximo del pico que forma la resonancia, el cual no está exactamente sobre la EF.

Los picos principales de los electrones α y β se desdoblan generando una serie de picos que indican la reubicación de los estados en distintos niveles. Así mismo, en los modelos $M2$ y $M3$ se generan unos picos de estados α que corresponden a estados desocupados f los cuales se encuentran señalados con un círculo rojo con el número 4, así mismo en el Cuadro.(4.5) están indicados numéricamente donde se localizan. Dichos estados desocupados se extienden más en lugar de formar un pico más definido a medida que aumenta el número de átomos en el sistema, lo cual se hace más evidente en las Fig.(4.5b) y (4.5c). También se observa que a medida que aumenta el valor de U, el pico de dichos estados se va desplazando hacia valores mayores de energía y su altura aumenta como se ve en el Cuadro.(4.5).

En el Cuadro.(4.4) se muestra la diferencia de la altura máxima de la resonancia Kondo sobre la EF entre $M1-M2$ y $M1-M3$ ⁴ con los diferentes valores de U.

⁴En el Cuadro.(4.4) se expresa el valor de la densidad de estados sobre la EF para cada modelo como $DOS(EF)_{M1}$, $DOS(EF)_{M2}$ y $DOS(EF)_{M3}$ y las barras de valor absoluto se refieren a que se tomó la diferencia sin tomar en cuenta el signo de la resta. Se aclara que para U=0 Ry no es evidente la resonancia, sin embargo existen estados que logran cruzar la EF.

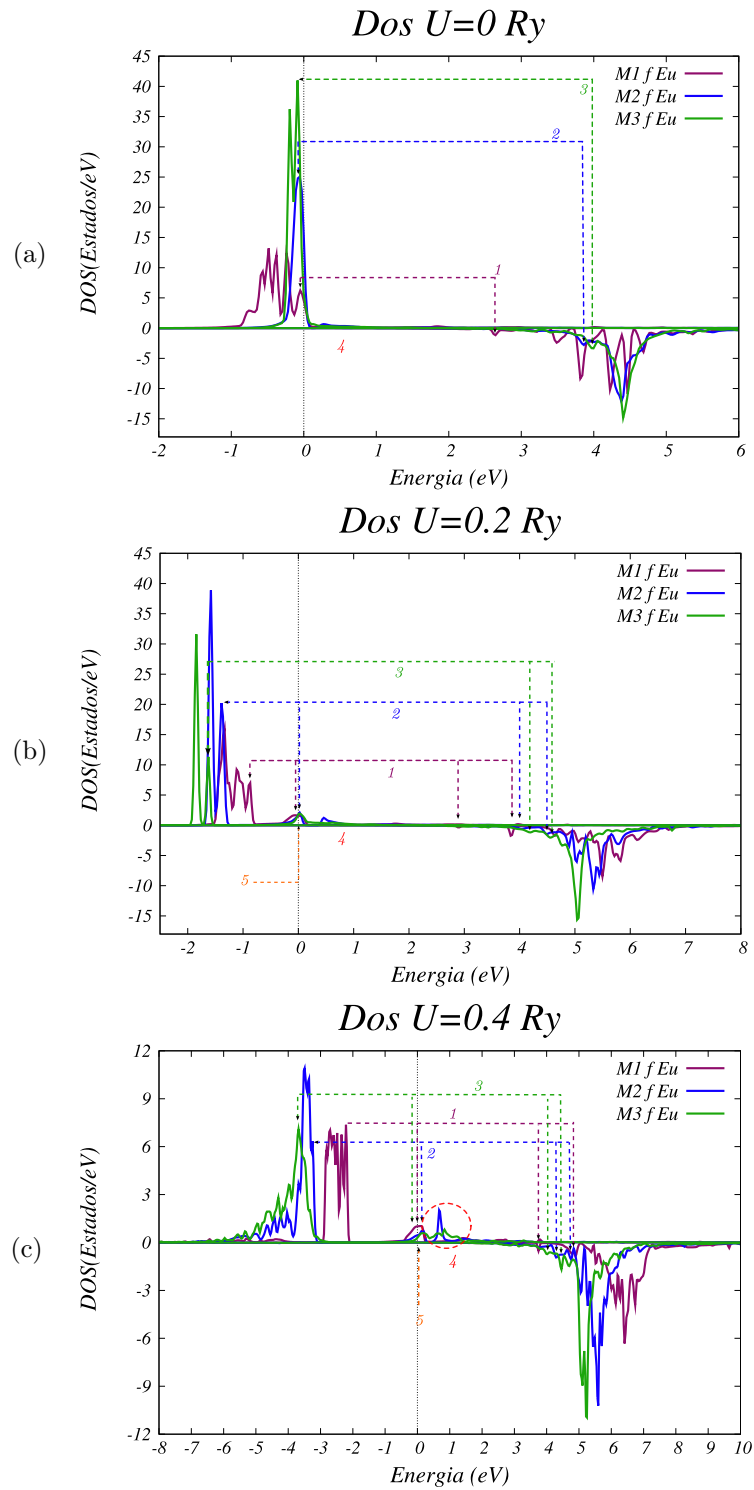


Figura 4.5: Densidades de estado de los orbitales f con distintos valores del parámetro de Hubbard.

U=0.0 Ry				
Mod	Pico + alto $\alpha(\uparrow)$		Pico + alto $\beta(\downarrow)$	
	E[eV]	DOS	E[eV]	DOS
<i>M1</i>	-0.48450	13.20418	4.46801	10.89784
<i>M2</i>	-0.05483	25.03922	4.38066	12.13196
<i>M3</i>	-0.08517	40.98217	4.40474	14.84642
U=0.2 Ry				
<i>M1</i>	-1.33282	16.01039	5.49729	8.46356
<i>M2</i>	-1.58004	38.89118	5.33171	10.59273
<i>M3</i>	-1.84399	31.60678	5.04054	15.63445
U=0.4 Ry				
<i>M1</i>	-2.21312	7.36979	6.41296	6.31958
<i>M2</i>	-3.49125	10.90529	5.59743	10.2137
<i>M3</i>	-3.67982	7.08890	5.24558	10.95405

Cuadro 4.3: Ubicación de los picos más altos α y β .

U [Ry]	$ \text{DOS}(EF)_{M1} - \text{DOS}(EF)_{M2} $	$ \text{DOS}(EF)_{M1} - \text{DOS}(EF)_{M3} $
0.1	0.47335	1.53688
0.2	0.27581	0.50830
0.3	0.50632	0.39465
0.4	0.56926	0.68465

Cuadro 4.4: Diferencia de la densidad de estados en la energía de Fermi de *M1-M2* y de *M1-M3*.

La diferencia más notable entre *M1* y *M2* es la evidencia de una mayor interacción entre los iones de Eu en *M1*, ya que los estados en la DOS se encuentran más separados aún sin tomar en cuenta el parámetro U. En cambio en *M2* y *M3* se debe introducir el parámetro de corrección U para que se haga evidente la separación de

estados en la DOS como evidencia de la interacción que existe debida los orbitales f . La Fig.(4.6a) muestra para el modelo $M3$ el comportamiento de la densidad de estados conforme se aumenta el valor del parámetro U . Ahí se puede observar como los picos principales de los estados sobre la EF se abren abarcando un intervalo mayor de energía entre mayor es el valor de U . En la Fig.(4.6b) hay un acercamiento alrededor de la EF de la gráfica anterior donde se hace evidentes la resonancia y los estados desocupados $f-\alpha$ en este modelo.

También se señalan con las flechas con numeración $1, 2, 3$ en la Fig.(4.5) y en el Cuadro.(4.5) en las dos primeras columnas, las posibles primeras transiciones entre los estados llenos α y los desocupados β , en donde tanto la resonancia y los estados desocupados $f-\alpha$ puedan llegar a ser estados donde existan estas transiciones.

En las gráficas de las Fig. (4.7) y (4.8) se muestran las curvas correspondientes a los diferentes tipos de estados existentes en $M1$. En las gráficas correspondientes a los acercamientos Fig.(4.7b), (4.7c), (4.8b) y (4.8c), se observan en las DOS los traslapes de estados s, p y d de los átomos del cristal anfitrión ZnO con los estados f y d del ion de Eu en la región donde aparece la resonancia tipo Kondo. De esto se deduce que existe una hibridación de los orbitales del ZnO con los f del Eu que da lugar a la existencia de esta resonancia.

4.1.1. Resumen de Resultados

La interacción entre los iones vecinos de Eu es menor entre mayor es el número de átomos en la supercelda empleada, por lo que el modelo más apropiado es el $M3$ ya que es el que cumple esa condición y que se adapta a los recursos computacionales con los que se cuenta actualmente. A medida que el valor del parámetro de U aumenta, el efecto de la interacción en el sitio se hace evidente con la apertura de las bandas en la DOS de los estados f . Este hecho hace ver que se necesite mayor energía para que exista una primera transición de estos electrones.

Al observar en las DOS la zona cercana a la EF, se nota que además de la fuerte contribución de los estados f del Eu, también hay contribución de los estados s, d del Zn y de los estados s, p del O. Por lo tanto es un indicio que los electrones en

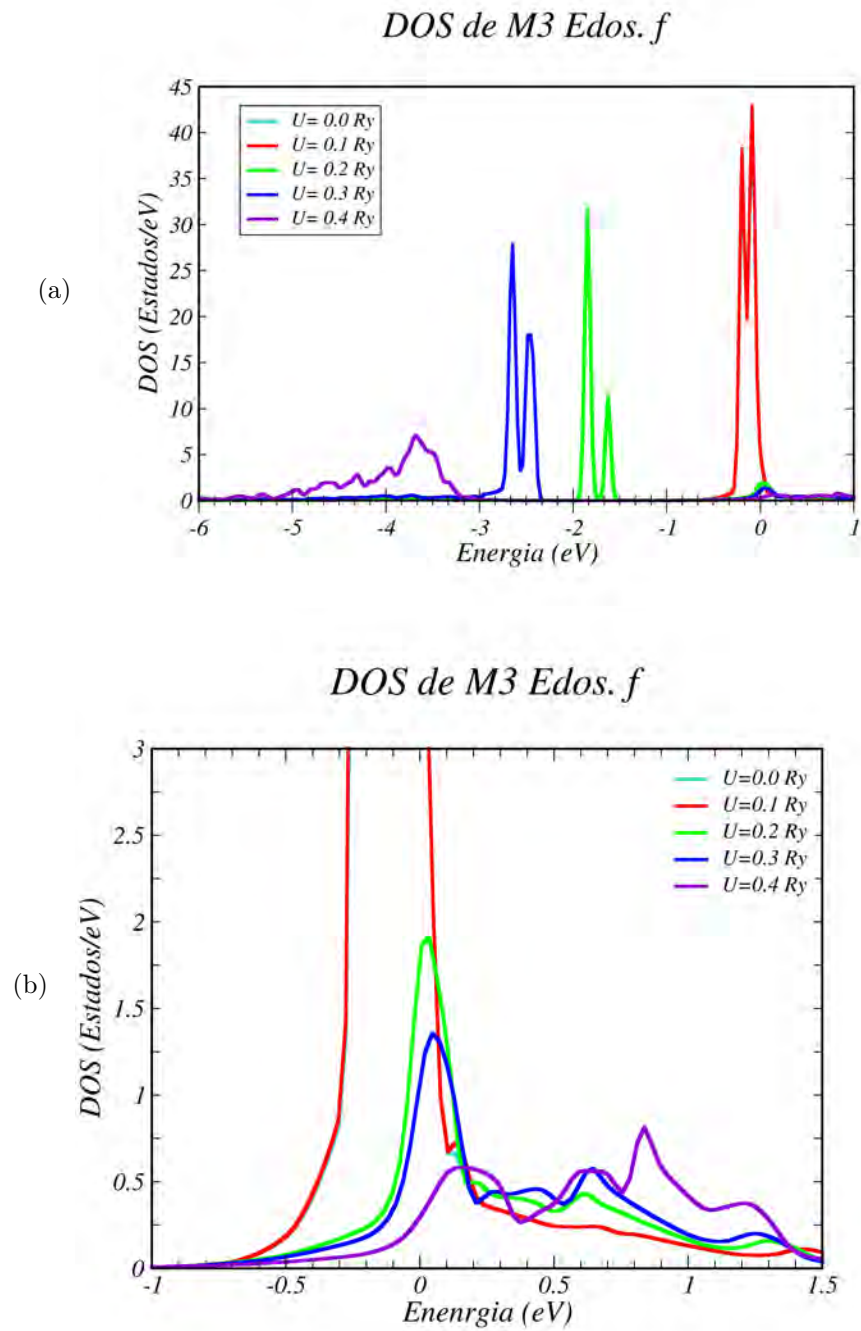


Figura 4.6: (a) DOS de $M3$ con $U=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ Ry. (b) Acercamiento de DOS de $M3$ cerca de la EF.

U=0.0 Ry									
Mod	PPT $\alpha(\uparrow)$		PPT $\beta(\downarrow)$		CPKEF		PDF		
	E[eV]	DOS	E[eV]	DOS	E[eV]	DOS	E[eV]	DOS	DOS
$M1$	-0.04912	6.21433	2.64483	1.17561	—	—	—	—	—
$M2$	-0.05483	25.03922	3.86364	2.78733	—	—	0.27171	0.66390	—
$M3$	-0.08517	40.98217	3.99657	3.35119	—	—	—	—	—
U=0.2 Ry									
$M1$	-0.87023	7.00246	2.88497	0.346202	0.00055	1.58883	1.74209	0.27510	—
			3.83738**	1.74201**					
$M2$	-1.62630	11.32785	4.19698	1.18396	0.00640	1.86464	0.46083	1.22383	—
			4.55073**	2.04610**					
$M3$	-1.38956	20.21651	4.02555	0.58956	0.02544	2.09713	0.60505	0.42880	—
			4.48815**	1.49804**					
U=0.4 Ry									
$M1$	-2.21312	7.36979	3.74622	0.52975	0.09987	1.03112	1.40602	0.27891	—
			4.78026**	0.70353**					
$M2$	-3.24634	6.33697	4.29127	0.93602	0.01905	0.46186	0.67213	2.01900	—
			4.75387**	1.06092**	0.15511†	0.75106	1.48847*	0.23508	
$M3$	-3.67982	7.08890	4.02106	0.73062	0.02095	0.34647	0.61961	0.56455	—
			4.45644**	1.68298**	0.15701†	0.58286	0.83730*	0.81333	

Cuadro 4.5: PPT:Primer pico de transición, CPKEF:Cruce Pico Kondo con EF, PDF:Picos desocupados f - α .†:Lugar del pico más alto de la resonancia, *:Segundo desocupado f - α , **:Segundo pico de transición.

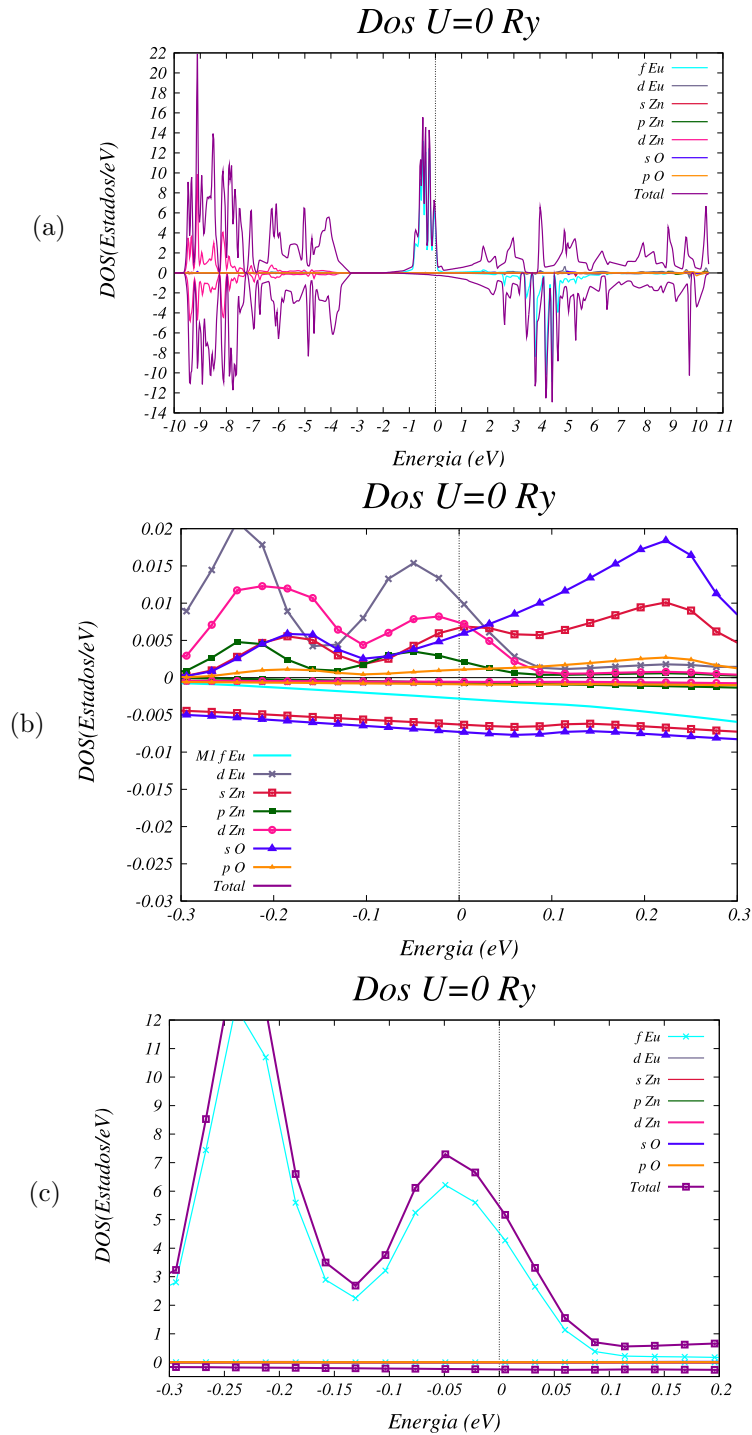


Figura 4.7: Densidades de estado de $M1$ con $U=0$ Ry. (a) DOS total. (b) Traslape con los estados s , p y d del Zn y del O. (c) Acercamiento del cruce los estados f y d del Eu con la EF.

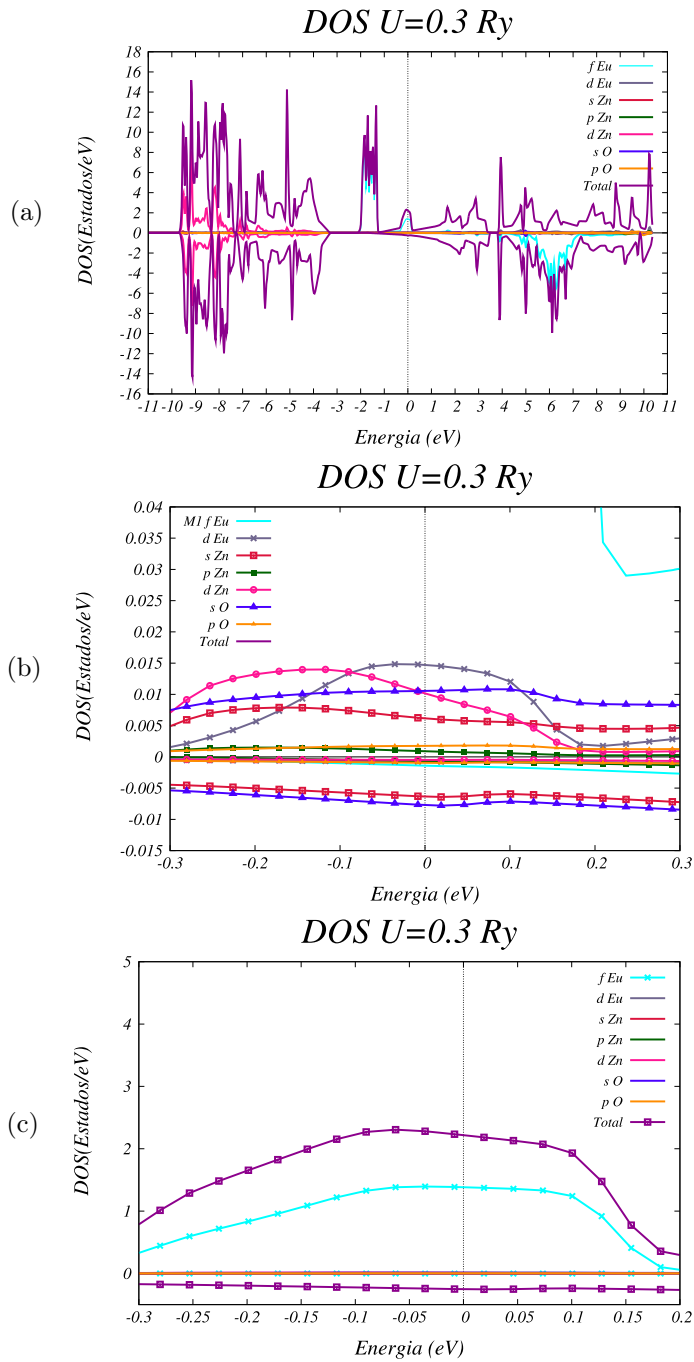


Figura 4.8: Densidades de estado de $M1$ con $U=0.3$ Ry. (a) DOS total. (b) Traslape con los estados s , p y d del Zn y del O. (c) Acercamiento del cruce los estados f y d del Eu con la EF.

dichos estados también puedan ocupar, bajo una excitación del sistema, los primeros estados desocupados. Esto deja ver que existe una “hibridación” o traslape entre los orbitales s, d del Zn, s, p del O y f del Eu que contribuyen al estado resonante sobre la EF.

De acuerdo al modelo Anderson [53] para modelar una impureza magnética en un medio conductor, la resonancia Kondo tiene la forma de una Lorentziana cuya forma se deforma suavemente al incrementar el valor de U . En nuestro caso la resonancia se fue deformando a medida que aumenta el valor de dicho parámetro, sólo que nuestro medio es un semiconductor.

El fenómeno de la resonancia que encontramos, sin importar que sea un semiconductor (no un metal) con una impureza ya se ha reportado en otros sistemas [128], y se debe a la “hibridación” o traslape entre orbitales, y no por el efecto colectivo de la dispersión de los electrones en el mar de Fermi con los electrones de la impureza magnética. Es claro también que la naturaleza del sistema no es de carácter iónico, ya que si fuese así impediría la existencia del traslape entre los orbitales y por tanto de la resonancia tipo Kondo.

En los modelos usados no se realizó ninguna relajación debido a la inclusión del ion de europio, por lo tanto el traslape entre los orbitales es la mismo en todos los modelos. Esto debido a que el medio que rodea al Eu y a sus vecinos no cambia. Sin embargo los efectos de la interacción entre los orbitales f en los diferentes modelos, debido a las repeticiones periódicas se van reflejados en las DOS que estudiamos.

4.2. Primera aproximación para relajar al sistema ZnO:Eu

En esta sección se dará énfasis a una primera aproximación para estudiar la deformación que genera el ion de Eu en la estructura cristalina del material anfitrión, optimizando la localización de uno de los oxígenos vecino. Se hace un análisis de la relación de esta deformación con la resonancia tipo Kondo que aparece alrededor de la energía de Fermi del ZnO:Eu. Es decir, se inspeccionar si existe un efecto en la “hi-

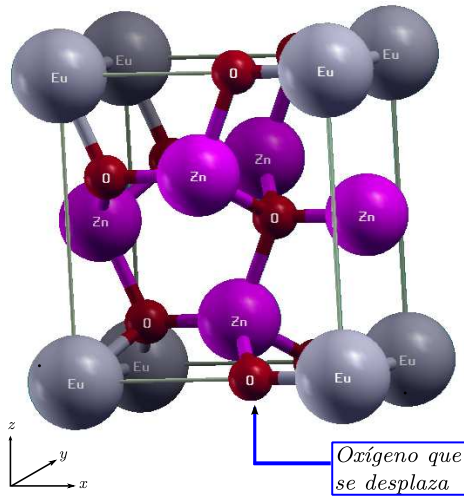


Figura 4.9: Celda Primitiva.

Red de Bravais: Hexagonal			
Grupo Espacial: P-1			
Parámetros de Red:	a [Å]	b [Å]	c [Å]
	5.2052	3.2479	5.6255
Ángulos:	α	β	γ
	90°	90°	90°
Número de átomos en la celda primitiva	Zn	O	Eu
	3	4	1
Coordenada x del átomo No.5 en unidades fraccionarias	0.338 a	0.345 a	0.4 a
	0.45 a	0.5 a	0.55 a

bridación” o traslape de los orbitales entre el oxígeno y el europio al alejar el primero de ellos, ya que la hibridación hace posible la existencia de la resonancia tipo Kondo. El programa WIEN2k no realiza una optimización de geometría cuando existe un defecto, sólo realiza la optimización del volumen de la celda manteniendo constante la proporción de algunos parámetros de la red. Por lo tanto el desplazamiento de unos de los oxígenos se realiza manualmente sobre el eje x.

En este caso usamos una celda cuyas características están en el Cuadro y Fig.(4.9). En dicho modelo se estudia el comportamiento de la resonancia para valores del parámetro de correlación de Hubbard U de 0, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 Ry para los diferentes desplazamientos en múltiplos de $0.011 a$. De esto se obtuvieron los siguientes valores de la coordenada x para el oxígeno $x = 0.338 a, 0.345 a, 0.4 a, 0.45 a, 0.5 a, 0.55 a$.

También se puede ver que debido a la periodicidad del sistema y por la posición del Eu en la celda, éste se repite en las esquinas. Por lo tanto la interacción entre los Eu es mayor, y se ve reflejada en el ancho de las densidades de estado de los orbitales f Fig.(4.12a) sin haber hecho la corrección LDA+U.

Como ya se mencionó, se introdujo un átomo de Eu sustituyendo un Zn. Debido a que el radio iónico de Eu^{2+} de 1.17Å es mayor que el del Zn^{2+} de 0.6Å [138], los oxígenos vecinos son los que deben de alejarse por esa sustitución. Por lo cual,

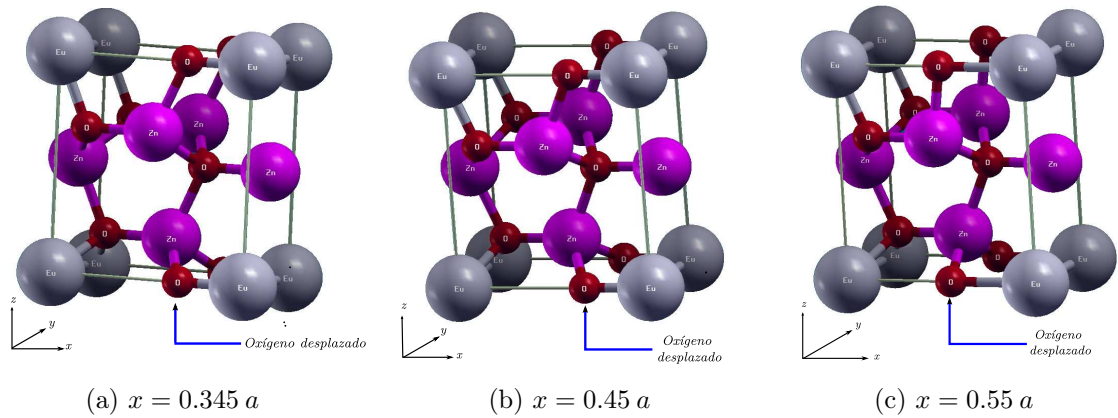


Figura 4.10: Esquematización de algunos de los desplazamientos realizados al Oxígeno número 5 sobre el eje x.

en esta primera aproximación al desplazar el oxígeno No.5 - que se esquematiza en la Fig.(4.10)- se obtuvieron las curvas que están en la Fig.(4.11) donde se ve cuantitativamente el mínimo de energía como función del desplazamiento en x para cada valor de U . Se realizó una interpolación cuadrática a los datos numéricos para cada desplazamiento y posteriormente se obtuvo el valor óptimo del desplazamiento del oxígeno.

Dicho valor se encuentra alrededor de $x = 0.45 a$, como se muestra en el Cuadro.(4.7) para los diferentes valores del parámetro U . También se puede ver en la Fig.(4.11), que entre mayor es el valor de U la curva se desplaza hacia energías mayores. Esto era de esperarse al tomar en cuenta una parte de energía debida a la fuerte correlación (repulsión) con la corrección LDA+ U , que en los cálculos estándar DFT no aparece.

En las Fig.(4.12), (4.13), (4.14) se presentan las DOS para los diferentes desplazamientos para algunos valores del parámetro U . En cada una de ellas se muestra con el número dos encerrado en un círculo las resonancias tipo Kondo, las cuales se hacen evidentes para valores de U mayores a cero. Del mismo modo se marca con una flecha con el número uno donde aparecen los estados α desocupados, los cuales tienen una altura muy pequeña comparada con los correspondientes a los estados ocupados α . Al igual con el número tres se muestran las posibles primeras transiciones que

Radio de la esfera de Muffin-Tin	1.8 Bohrs, (<i>Eu</i>) 1.7 Bohrs (<i>Zn</i>) 1.5 Bohrs (<i>O</i>)
Número de puntos en el espacio <i>k</i>	100
Rango de la ventana de energía	-10 Ry a 2 Ry
Potencial de intercambio y correlación	GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96) con una separación de energía entre los estados de valencia y de coraza de -7 Ry.

Cuadro 4.6: Parámetros utilizados en WIEN2k.

U [Ry]	E [eV]	<i>x.</i> equilibrio
0.0	-33083.91258	0.45573 a
0.1	-33083.88126	0.46069 a
0.2	-33083.87455	0.45724 a
0.3	-33083.80141	0.45710 a
0.4	-33083.76453	0.45516 a

Cuadro 4.7: Desplazamiento del Oxígeno donde se encuentra el mínimo de energía con los diferentes valores del parámetro U de Hubbard.

pueden existir. Algunas de estas transiciones se pueden dar desde la resonancia tipo Kondo que está formada por estados que están ocupados y desocupados al mismo tiempo.

Para el caso de la Fig.(4.12a) la posible transición está en el intervalo de 3 eV a 4 eV, para la Fig.(4.12b) es entre 3.5 eV a 4.5 eV, para la Fig.(4.13a) es entre 4 eV a 5 eV y para la Fig.(4.13b) es entre 5.5 eV a 6.5 eV. En la Fig.(4.14) se muestran las DOS en el valor del desplazamiento óptimo $\delta = 0.45 a$, con los diferentes valores del parámetro U. Para cada uno de estos valores se señalan las posibles primeras transiciones, en donde con el número cinco se etiqueta la correspondiente para U=0

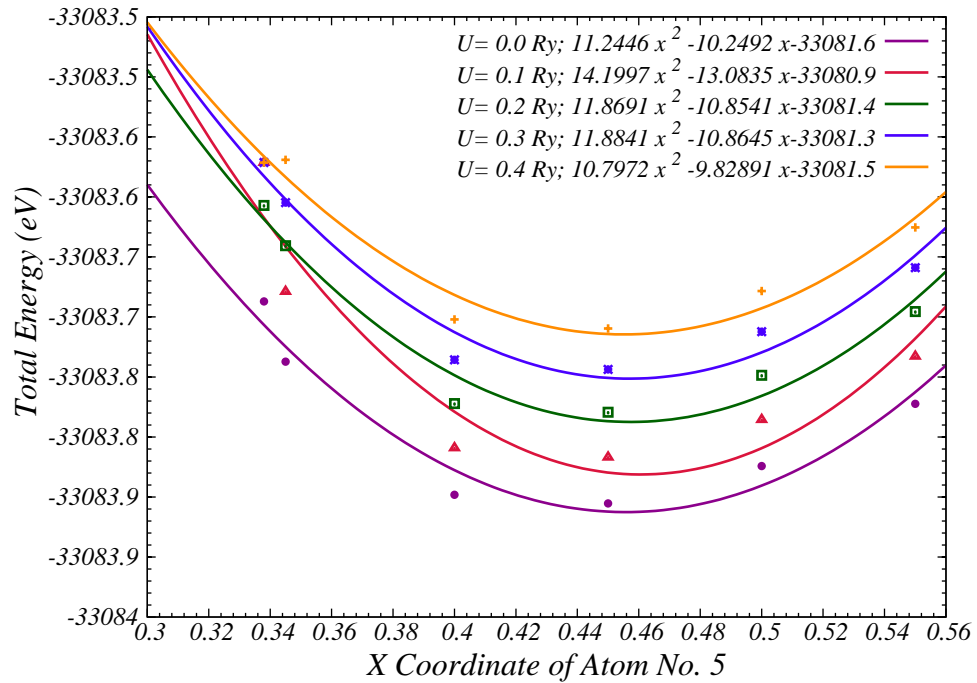
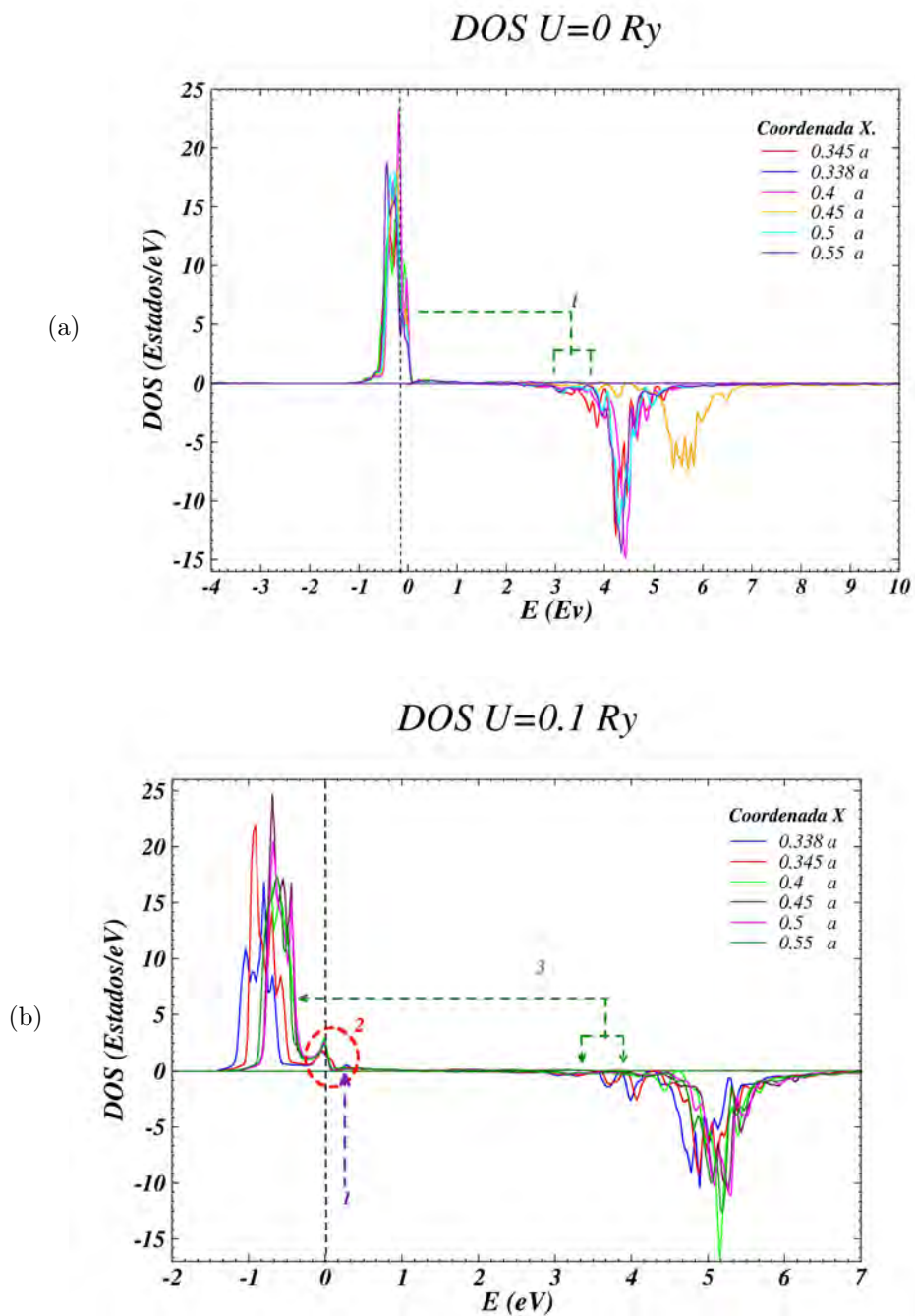
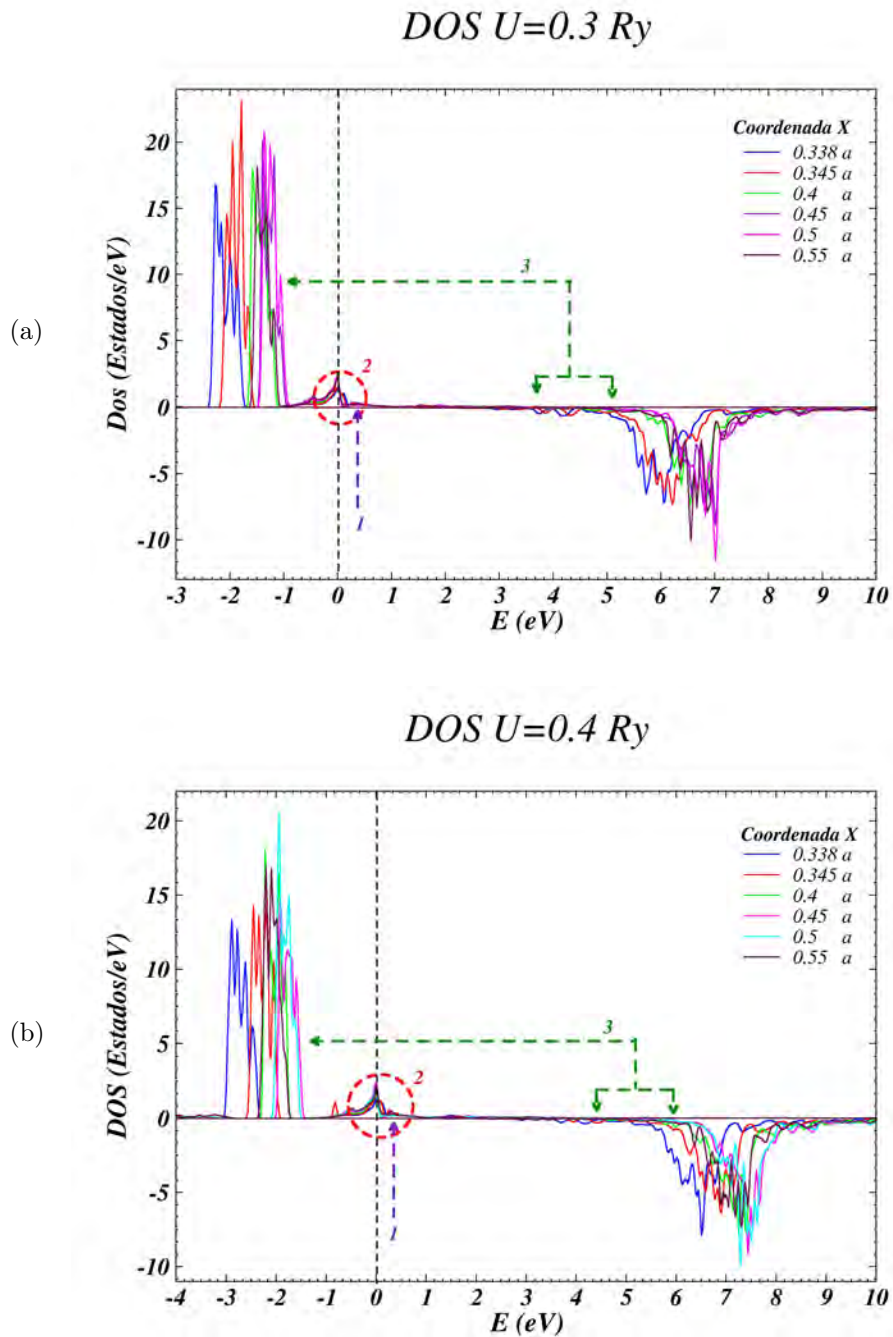


Figura 4.11: Gráfica del desplazamiento en fracciones del parámetro de la red contra la energía total del sistema. Cada curva es el ajuste cuadrático del conjunto de desplazamientos para cada valor de U .

Ry entre un intervalo de 3.5 eV a 4.5 eV. Para $U=0.1$ Ry se etiqueta con el número seis en el intervalo de 4.5 eV a 5 eV, con el número siete entre 4 eV a 5 eV para $U=0.2$ Ry. El número tres para $U=0.3$ Ry entre 6 eV a 7 eV y por último para $U=0.4$ Ry con el número cuatro en el intervalo de 6.5 eV a 8.5 eV. Por lo tanto al aplicar la corrección LDA+U la primera transición posible necesita más energía para que ocurra. Este efecto se puede ver también en las bandas de energía Fig.(4.15) entre mayor es el valor del parámetro U , en donde se observa como las bandas se desplazan hacia valores positivos de la energía.

Figura 4.12: DOS de los estados orbitales *f*.

Figura 4.13: DOS de los estados orbitales *f*.

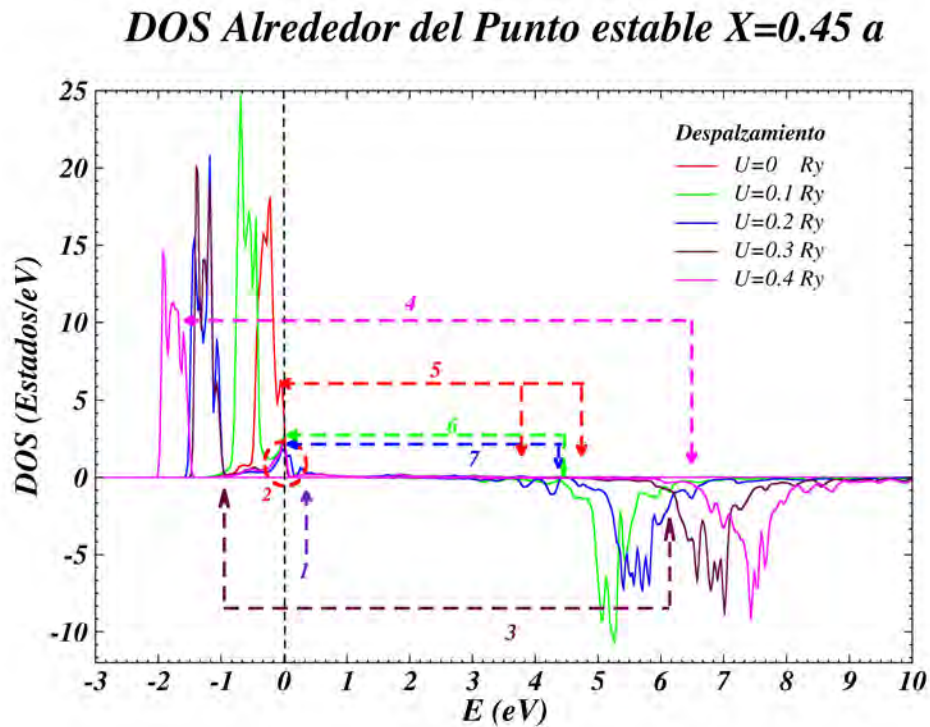
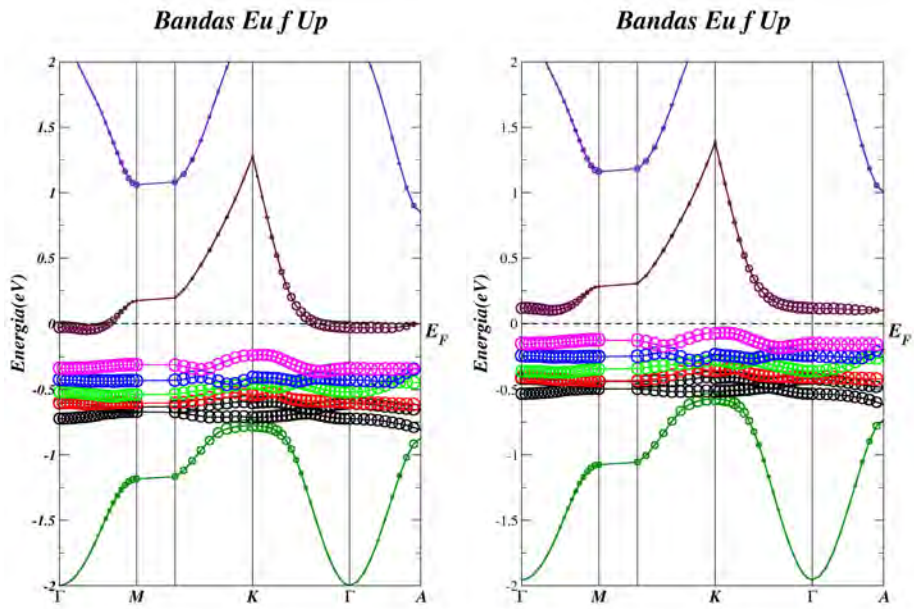


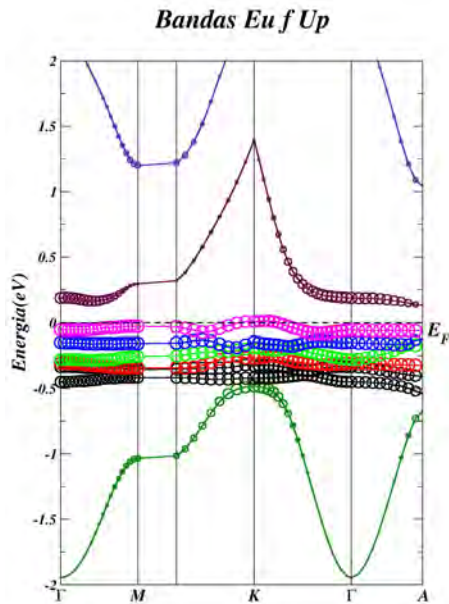
Figura 4.14: DOS de los estados orbitales f en $x = 0.45 a$.

En este punto se debe mencionar que experimentalmente se ha encontrado que en el caso de nanopartículas [9] y de nanovarillas [73] de ZnO:Eu, el europio que en un principio se introdujo en el sistema como Eu^{2+} , se estabiliza como un ion Eu^{3+} ya que de acuerdo con Ishizumi [73] y Chen et al. [26], Eu^{2+} no puede detectarse ya que no es estable en una atmósfera donde hay oxígeno, pues se puede oxidar fácilmente como Eu^{3+} vía $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + e$. El electrón puede ser tal vez atrapado en los estados superficiales o los defectos de las partículas. Por lo que Chen et al. [26] usaron una técnica para poder detectar la presencia del ion Eu^{2+} en el caso del ZnS:Eu. Esta técnica consiste en ir oxidando el sistema calentándolo en el aire a 150 °C de 1 a 12 horas, tomando el espectro de emisión del sistema antes de calentar y en los tiempos mencionados. Antes de calentar el sistema se observó una emisión amplia en 530nm, cuya intensidad disminuyó y apareció otra banda en 612nm a medida que se calentó la muestra una hora. Después de 12 horas, la banda ancha en 530nm



(a) $U=0$ Ry

(b) $U=0.3$ Ry



(c) $U=0.4$ Ry

Figura 4.15: Bandas de energía para el caso $x = 0.45 a$ y con distintos valores de U .

casi desaparece, mientras que aparecieron tres picos delgados en 590, 612 y 695 nm. Estas tres bandas son las emisiones características de Eu^{3+} , correspondientes a las transiciones de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente. Esto demostró que la emisión de 530nm es del $\text{Eu}^{3+}:4f^7 \rightarrow 4f^75d^1$.

Por otro lado, se han reportado las transiciones en nonovarillas [72, 73] de este material con el europio trivalente, 3.02 eV (410nm) para ${}^7F_0 - {}^5D_3$ y 2.67 eV (464nm) para ${}^7F_0 - {}^5D_2$ las cuales son propias del Eu^{3+} . Al igual Krishna et al. [87] reportó para Eu^{3+} un pico para ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0$ en 2.04 eV (607nm) y otro para ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_1$ en 2.1 eV (590nm) en una muestra no nanométrica.

4.2.1. Resumen de Resultados

Hasta el momento, todos los cálculos que se han realizado corresponden a un sistema con el ion europio en su estado divalente, por lo cual no se puede hacer una comparación directa con resultados experimentales existentes, ya que estos corresponden al estado trivalente del europio en este sistema. Sin embargo las posibles transiciones intrabanda que mencionamos para el Eu^{2+} son mayores a 2.8 eV, las cuales son energéticamente mayores a las reportadas experimentalmente para el Eu^{3+} . El caso que podría estar dentro del intervalo experimental sería el que se muestra en la Fig.(4.12a), que corresponde al caso con $U=0$. Por esto es que, cuando se aplica la corrección LDA+U, las posibles primeras transiciones intrabanda son más energéticas de acuerdo con los resultados experimentales de Ishizumi y Kanemitsu [73].

Otro punto a discutir es que a medida que el valor del desplazamiento x aumenta —para un valor dado del parámetro U — no se observa que la resonancia tipo Kondo se vea alterada en su posición sobre la energía de Fermi (Fig.(4.13), (4.14)). Por lo tanto, esto parece contradictorio con el hecho de que esta resonancia depende del grado de “hibridación” o traslape de los orbitales del ion con los orbitales de los oxígenos vecinos. Sin embargo, la solución a esta contradicción se encuentra en el hecho de que el ion Eu se encuentra en nuestro sistema estrictamente con una valencia +2, sin importar el grado de hibridación. Este estado de valencia viene de la configu-

ración f^7 y la resonancia se forma con uno de los siete niveles α ocupados, lo cual indica que esta en el límite de un comportamiento localizado e itinerante, generando la resonancia en el mismo sitio (energéticamente hablando) independientemente del valor de U . La hibridación controla el llenado pero no el carácter energético de la banda. Una posibilidad de mejorar este resultado sería trabajar con el ion trivalente de europio que se verá en la próxima sección.

4.3. Segunda aproximación para relajar el sistema ZnO:Eu

En la sección.(4.1) se llegó a concluir cual es el tamaño de supercelda adecuado para poder analizar el sistema ZnO:Eu de acuerdo con nuestros recursos computacionales. Luego en la sección.(4.3) se realizó una aproximación burda para la relajación. Por eso, en esta sección se muestran los resultados obtenidos para el caso en que se trata de relajar más realístamente el medio que rodea al ion Eu, considerando también esta vez los dos estados de carga de dicho ion.

El Eu se presenta en dos estados de ionización como ya se ha dicho y por esta razón para analizar el caso en que el ion tiene carga +3 se usó el código CRYSTAL06. Este permite remover electrones en los datos de entrada para alterar la neutralidad dentro de la supercelda. En este caso nos ocupa enfocarnos en la carga de iones de Eu. La carga +2 del ion da lugar a una celda neutra como se vio en los dos casos anteriores, pero la carga +3 requiere una carga adicional en el fondo de signo contrario para neutralizar la supercelda [38]. Como ya se ha mostrado en el caso de óxidos de Ce [35, 59, 98] el uso de funcionales híbridos mejora la descripción de los óxidos fuertemente correlacionados. En todos estos casos en los cuales los cálculos de DFT y HF forman una banda muy estrecha aparece en la vecindad del nivel de Fermi. Los funcionales de la densidad contienen una auto-interacción no real que es parcialmente corregida por la mezcla con una proporción del término de intercambio no local de Hartree-Fock. La manera en que se escogió la cantidad de esa mezclado en CRYSTAL06 fue estudiando el comportamiento de la brecha de energía prohibida contra la cantidad de intercambio exacto añadido al potencial DFT, siendo capaces

de obtener valores que coinciden experimentalmente con nanovarillas de este material en particular [73].

Por otro lado, recordemos que WIEN2k nos permitió realizar cálculos de la estructura electrónica con la DFT para el caso de carga +2 del ion Eu⁵. Los resultados se presentan en gráficas de la densidad de estado (DOS) del sistema. Como ya se ha mencionado, La característica principal de este código para sistemas sólidos, es que puede introducir correcciones que toman en cuenta la fuerte correlación o localización de los electrones f [12, 47, 57, 101, 132] a través del método LDA+U [5–7, 95].

Cálculos con WIEN2k para el caso de Eu²⁺ en el ZnO:Eu

Los parámetros experimentales de la celda del ZnO [164] se usan para construir la celda del semiconductor puro. Con el fin de añadir la impureza se construye una supercelda de ZnO donde se reemplaza un Zn con un ion de Eu con carga +2, lo cual ya habíamos realizado de la misma manera en los modelos de supercelda anteriores . Esta supercelda contiene 16 átomos, 7 de Zn y 8 de O por átomo de Eu como se puede ver en la Fig.(4.16). Ya se había discutido que estrictamente hablando esta celda representa una aleación y no un defecto aislado. Una supercelda más larga daría una representación mejor, pero en la sección.(4.1) se analizó el tamaño de supercelda adecuada a nuestros recursos, pues un sistema más grande tomaría un tiempo de cómputo excesivo.

Con el fin de permitir la relajación de la red cuando la impureza se introduce en la supercelda, optimizamos la geometría mediante la expansión de ésta por un modo de respirado alrededor del ion Eu. Esto es, que los cuatro átomos de oxígeno vecinos se mueven alejándose del Eu por la misma cantidad δ , dada como una fracción del parámetro de la red mientras que la impureza y los demás átomos permanecen fijos. Se escogieron ocho valores fraccionarios de δ , múltiplos de 0.012 a⁶. El cuadro en la Fig.(4.16) muestran las características de la supercelda.

⁵WIEN2k recientemente implementó la opción de manejar celdas no neutras, por lo cual en el estudio de este problema no pudimos resolver el caso del ion trivalente cuando el trabajo fue realizado.

⁶La letra “a” se refiere al parámetro de la red.

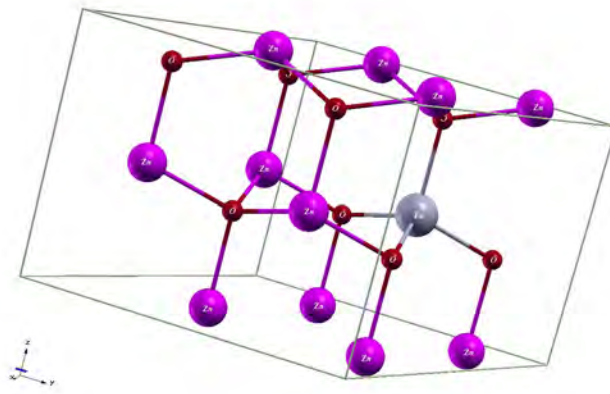


Figura 4.16: Supercelda.

Red de Bravais: Hexagonal			
Grupo Espacial: P-1			
Parámetros de Red:	a [Å]	b [Å]	c [Å]
	6.4985	6.4985	5.2054
Ángulos:	α	β	γ
	90°	90°	120°
Número de átomos en la celda primitiva	Zn	O	Eu
	7	8	1
Desplazamientos del los cuatro átomos de oxígeno vecinos	0.012 a	0.024 a	0.036 a
	0.048 a	0.06 a	0.072 a
	0.084 a	0.096 a	0.108 a

Radio de la esfera de Muffin-Tin	1.77 Bohrs, (Eu) 1.77 Bohrs (Zn) 1.57 Bohrs (O)
Número de puntos en el espacio k	100
Potencial de intercambio y correlación	GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96) con una separación de energía entre los estados de valencia y de coraza de -7 Ry.

Cuadro 4.8: Parámetros utilizados en WIEN2k.

La entrada para el cálculo de la estructura electrónica en WIEN2k requiere algunos parámetros los cuales se especifican en el Cuadro.(4.8).

En el caso de los materiales con fermiones pesados los cálculos con la DFT no

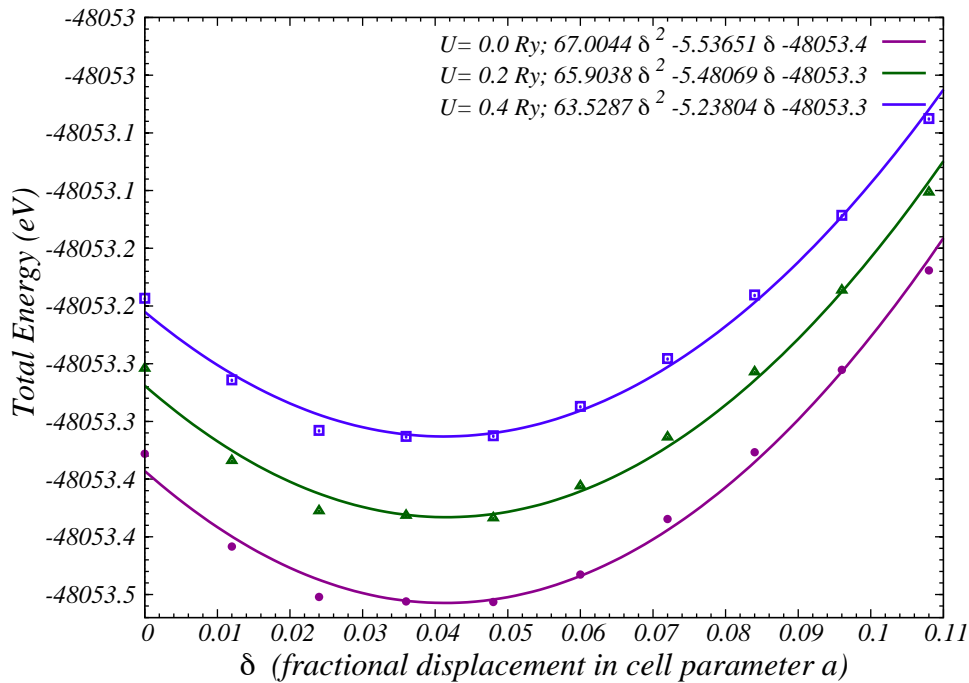


Figura 4.17: Gráfica del desplazamiento en fracciones del parámetro de la red contra la energía total del sistema. Cada curva es la parametrización cuadrática del conjunto de desplazamientos para cada valor de U .

son lo suficientemente exactos por lo que se tiene incluir necesariamente la correlación electrónica fuerte. Esto se hace al añadir un término de correlación electrónica explícitamente con el término U en el método GGA+ U en este trabajo. Se graficó la energía en función del parámetro de respirado δ para diferentes valores del parámetro de correlación U [31, 33]. Esto se muestra en las curvas de energía Vs. δ en la Fig.(4.17) para $U=0$ (sin correlación añadida), $U=0.2$ Ry y $U=0.4$ Ry. Para estos casos el mínimo de energía se encuentra alrededor de $\delta=0.048$ a.

Las densidades de estados calculadas de los estados f se muestran en la Fig.(4.18). Las primeras tres figuras 4.18a, 4.18b y 4.18c son las que corresponden a tres valores diferentes del parámetro de correlación U . Cada una de ellas incluye la densidad de los estados f para las diferentes geometrías graficadas en Fig.(4.17). Podemos observar que a medida que la magnitud del valor U aumenta los estados f cercanos a la energía de Fermi se dividen en dos. La mayoría caen dentro de la banda de valencia alejándose de la banda de conducción. También se hace evidente la existencia de

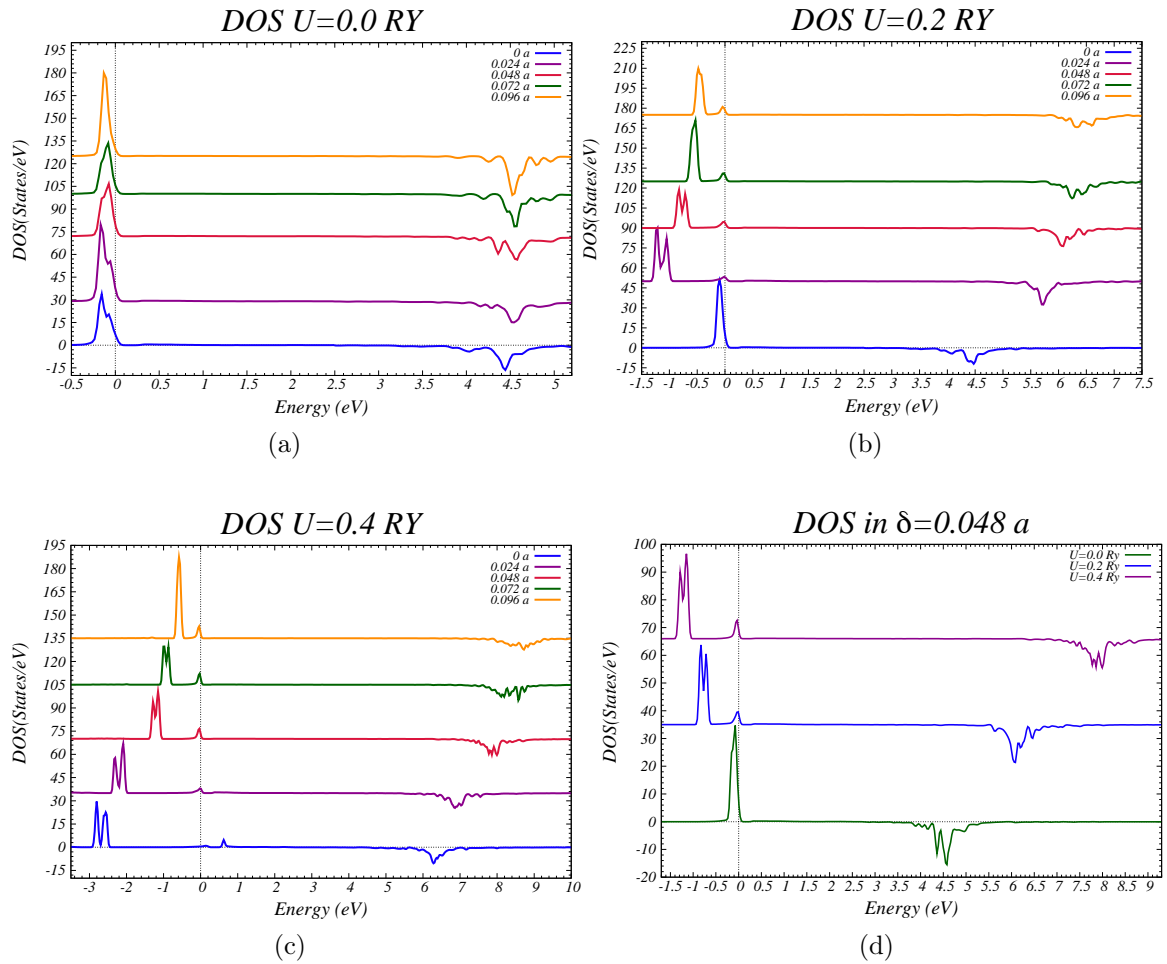


Figura 4.18: DOS de los estados f para $U=0, 0.2, 0.4$ Ry para diferentes valores de δ ; los estados α están graficados arriba y los estados β abajo de la línea. En (d) se muestran las densidades de estados f en la posición de equilibrio.

una banda muy estrecha en la parte superior de la energía de Fermi, mostrando la existencia de la resonancia Kondo.

Algunas ocasiones es difícil notar la resonancia ya que la banda de valencia domina y tiende a ocultarla Fig.(4.18a). Ésta se puede ver una vez que $U \neq 0$ ya que los estados que dominaban se mueven a la izquierda de la energía de Fermi como en la Fig.(4.18b, 4.18c). El desdoblamiento de las bandas f también se nota, justo con el pico de resonancia en el nivel de Fermi. De estas gráficas se puede concluir que el desplazamiento de los oxígenos lejos del ion de Eu no altera la presencia de la resonancia, al menos en los valores calculados de U . Como en la sección anterior, aquí también se observa que esto contradice la suposición de que la resonancia depende de la hibridación donde a su vez depende de que el traslape entre los orbitales f y los vecinos sea diferente de cero como en el modelo de Anderson. Debido al hecho de que el ion está trabajando con valencia $+2$, y hay 7 electrones f al menos uno de ellos está en el límite de estar localizado e itinerante, por lo cual se genera la resonancia en el mismo sitio independiente del valor de U . Algo más que se observa es que el término de correlación no parece afectar la estructura geométrica del sistema como se ve en la curva de energía fig.(4.17).

Con el fin de poder entender los efectos locales del espín en un material con una impureza obtuvimos los mapas de la densidad de espín alrededor del ion de Eu incluyendo algunos de los átomos vecinos. Como se esperaba se observamos que los oxígenos más cercanos al Eu tienen una densidad de espín mayor que los más lejanos.

Las Fig.(4.20), Fig.(4.21) y Fig.(4.22) muestran mapas de contorno de densidad de espín $\alpha - \beta$. De igual manera en la Fig.(4.19) se muestra en 3D la densidad de carga relacionada con la diferencia de estados $\alpha - \beta$. En la Fig.(4.23) se muestran unas isosuperficies de carga de 0.02, en donde el color rojo representa los estados α mientras que las superficies azules representan los estados β .

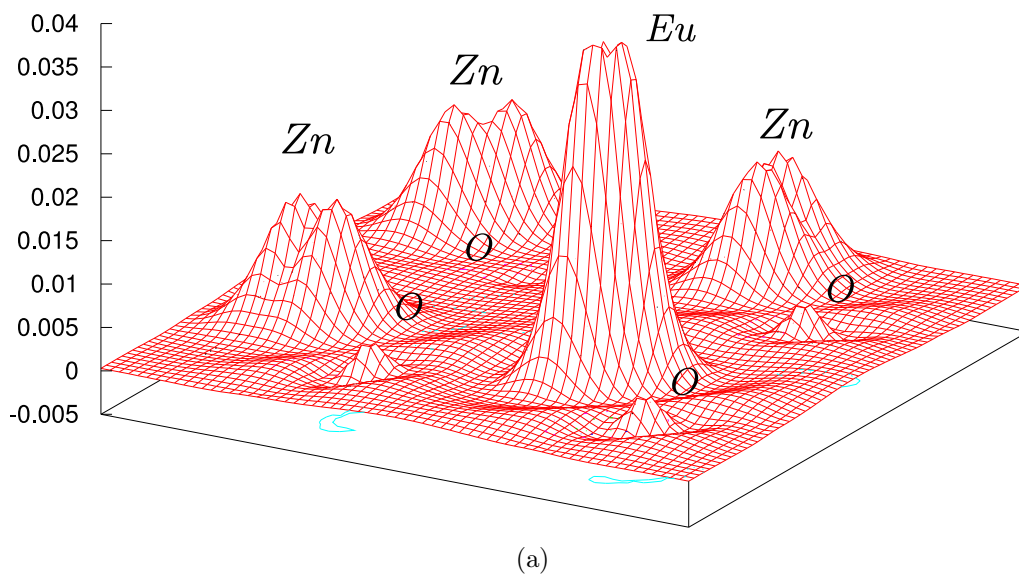


Figura 4.19: Densidad de carga para $\delta = 0.048 a$ y $U = 0$.

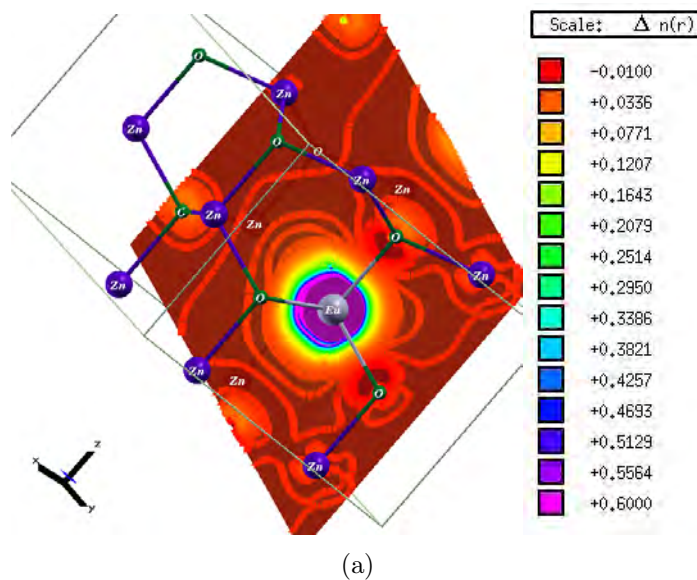


Figura 4.20: Densidad de espín $f \alpha - \beta$ para $\delta = 0.048 a$ y $U = 0$.

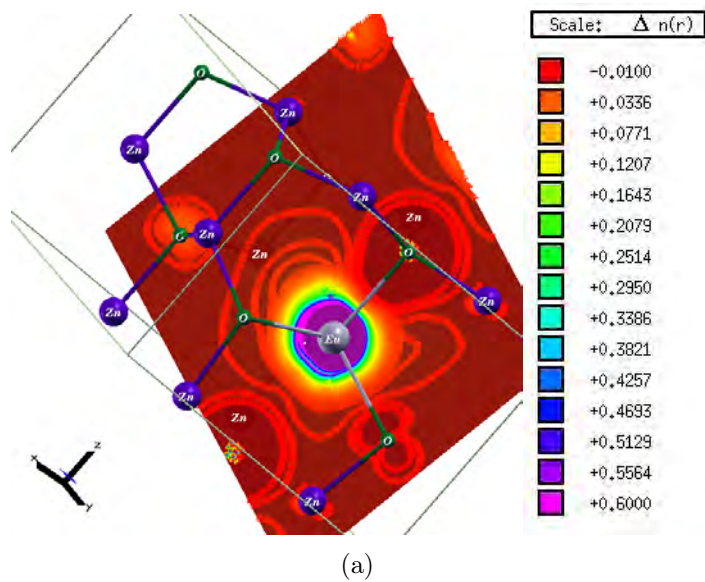


Figura 4.21: Densidad de espín $f \alpha - \beta$ para $\delta = 0.048 a$ y $U = 0.2$ Ry.

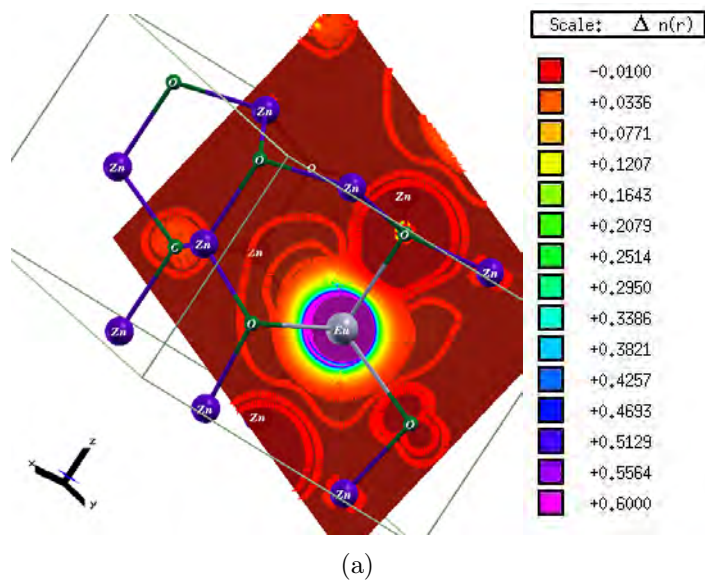
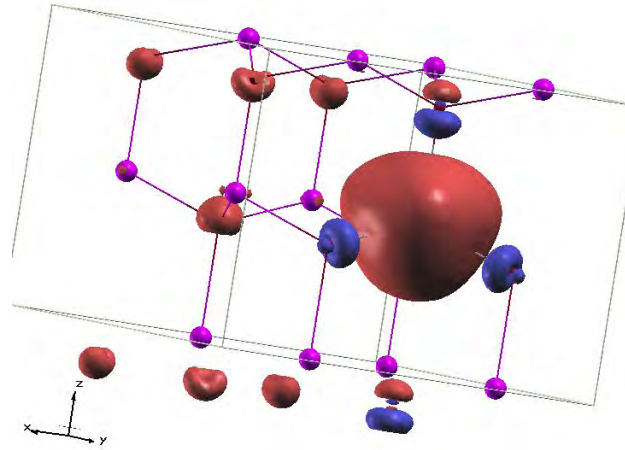


Figura 4.22: Densidad de espín $f \alpha - \beta$ para $\delta = 0.048 a$ y $U = 0.4$ Ry.



(a)

Figura 4.23: Isosuperficies de densidad de carga de 0.02 para $\delta = 0.048 a$ y $U = 0$, en donde el color rojo representa los estados α mientras que las superficies azules representan los estados β .

Hay que recordar que en todos los cálculos hechos con WIEN2k, la carga formal del ion impuro es +2; coincidiendo con la carga del ion Zn^{2+} remplazado. Sin embargo, se recuerda que Ishizumi et al. [73] encontraron experimentalmente que al sintetizar este material en presencia del oxígeno de la atmósfera, el ion Eu resulta con una carga +3. En el código WIEN2k ⁷ no se maneja fácilmente la carga adicional que altera la neutralidad de la celda. Por esta razón se decide repetir los cálculos de la estructura electrónica usando CRYSTAL06. Este código incluye la opción de añadir carga extra a la celda [38]. Así el problema de comparar los casos de Eu^{2+} y Eu^{3+} se puede abordar manteniendo la neutralidad global del sistema.

⁷En el sitio web del dicho código en la sección de preguntas frecuentes se indica como proceder cuando se tiene el caso de una celda cargada. Pero como ya mencionamos, esto se implementó recientemente.

Eu²⁺ y Eu³⁺ con CRYSTAL06 en el ZnO:Eu

Los cálculos con CRYSTAL06 incluyen los electrones de valencia y un pseudopotencial que simula el efecto de los electrones de la coraza. Se utilizó la base atómica CEP-121 [151, 152] y pseudopotenciales [34] calibrando los exponentes de la base con la brecha prohibida para el semiconductor puro con valor experimental ~ 3.35 eV, como se muestra en los Cuadros. 4.9, 4.10, 4.11. La esperada carga de Mulliken del espín para los niveles f del ion Eu se encuentran específicamente como f^7 para el estado base del Eu²⁺ y $f_{s=6}^6$ o $f_{s=4}^6$ para Eu³⁺ (estado base y excitado respectivamente). Para poder hacer la comparación, primero se calcula la DOS para el caso de Eu²⁺, como se muestra en la Fig.(4.24). Es bien conocido que DFT da un error para las brechas de energía de los semiconductores. La aproximación de Hartree-Fock sobrestima la brecha de energía (muchas ocasiones hasta el 100 %) mientras que DFT la subestima (50 % o más) [79]. Para superar este problema se seleccionó un cálculo híbrido buscando una buena mezcla de un potencial de intercambio exacto y de un potencial DFT-Becke3LYP, escogiendo finalmente un 15 % del primero, con el ajuste en la brecha prohibida (BG) del sistema puro como se mencionó.

El término de intercambio en los cálculos de CRYSTAL06 produce un efecto similar al término U en WIEN2k respecto a las interacciones de los electrones f con el cristal. En los hamiltonianos modelo efectivos del sistema (como el modelo de Anderson) ambos efectos se agrupan en una sola interacción parametrizada [140]. Por tanto, el incluir el término de intercambio es ventajoso en el caso de los electrones correlacionados.

La misma supercelda que se muestra en Fig.(4.16) es empleada en CRYSTAL06. Las curvas de energía total para el caso +2 y +3 considerando otra vez el modo de respirado para el desplazamiento de los cuatro oxígenos vecinos, se pueden ver en la Fig.(4.25a) y Fig.(4.25b) correspondientemente. La distancia optimizada del desplazamiento es similar en ambos casos, cerca de 0.1 de la fracción del parámetro de la red. Las cargas de Mulliken de los iones se muestra sobre las gráficas para cada valor de desplazamiento. Para el caso de carga +2, la carga de Mulliken varía de 1.6 a 1.7. Sin embargo para el caso de carga +3, la carga de Mulliken es cercana a +2 para el desplazamiento cero y se incrementa a 2.52 en el mínimo. La explicación de

Cuadro 4.9: Base atómica del Zn expresada en notación de CRYSTAL06.

Orbital sp		
Número de electrones: 8		
EXPONENTE	COEFICIENTE	
0.1135000000D+03	-0.4279998467D-02	-0.7428997139D-02
0.8308000000D+01	-0.8202317063D+00	-0.4326048334D+00
0.6332000000D+01	0.4250058478D+00	0.7234507214D+00
0.2146000000D+01	0.1198076571D+01	0.7272167199D+00
0.2906000000D+01	-0.8235603972D-01	-0.2300100137D-01
0.8116000000D+00	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
Orbital sp		
Número de electrones: 2		
0.35	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
Orbital D		
Número de electrones: 10		
0.6599000000D+02	0.2765301003D-01	
0.1981000000D+02	0.1587940576D+00	
0.6945000000D+01	0.4209711527D+00	
0.2543000000D+01	0.5852772124D+00	
0.9165000000D+00	0.1000000000D+01	
0.3264000000D+00	0.1000000000D+01	

En el caso del Zn, las funciones base originales CEP-121 [34, 151, 152] SP se contraen a 4, 2,1 y 1 orbitales Gaussianos. En nuestro caso usamos dos orbitales Gaussianos contraídos a 6 y 1 base. Siguiendo una regla estándar de Base del O expresada en notación de CRYSTAL06, los orbitales difusos con exponente menor a una magnitud de 0.6 se evitaron. Los orbitales 3 D se contrajeron a uno sin cambios numéricos.

este efecto se obtiene al mirar las DOS parciales del compuesto.

En la Fig.(4.27) se muestran las DOS para el Zn, el O y la total para el caso +3 mientras que en la Fig.(4.28) se muestran algunas de las DOS parciales de los estados f del Eu. Nótese que no se observa ningún pico resonante cerca del nivel de Fermi, los niveles f aparecen detrás o dentro de la zona de conducción. Analizando el porcentaje de hibridación del potencial DFT de 0 a 15, el pico que aparece en 0 se mueve a la derecha del nivel de Fermi. El potencial de intercambio no local de la contribución de Hartree-Fock parece forzar al nivel resonante f dentro de la zona de conducción como una banda no ocupada. Esto da la carga total +3 requerida así como el estado de espín f^6 para el ion Eu.

Cuadro 4.10: Base atómica del O expresada en notación de CRYSTAL06.

Orbital sp		
Número de electrones: 6		
EXPONENTE	COEFICIENTE	
0.8519000000D+01	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
0.2073000000D+01	.8286	.34969
0.6471000000D+00	.74325	.48093
Orbital sp		
Número de electrones: 0		
0.1100000000D+00	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01

En el caso de O, las funciones base originales CEP-121 3 SP se contraen a 1,2 y 1 orbitales Gaussianos. En nuestro caso se usaron dos orbitales contraídos a 3 y 1 base. Un valor de -0.11 fue dado al último orbital para permitir una mayor difusividad.

Para entender algunos de los detalles de la distribución de carga alrededor del ion Eu, la Fig.(4.26) muestra los contornos para los estados $f-\alpha$ tanto para los casos +2 y +3, para $\delta = 0.0, 0.6a$ y $0.09 a$. El caso de +2 se muestra a la izquierda y el +3 a la derecha. En $\delta = 0.0$ ambos casos presentan una carga concentrada en el ion Eu, con algunas islas típicas f alrededor, de la misma manera algunas contribuciones de los átomos del Zn y de O.

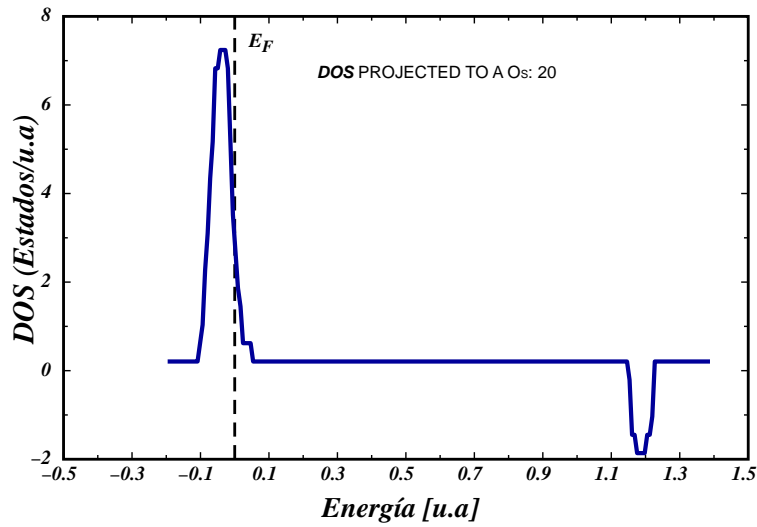
Para $\delta = 0.06a$, el caso +3 mostró más separación de las islas comparadas al caso +2. Para $\delta = 0.09 a$ notamos que el caso +3 se extiende en la región de carga del O confirmando el proceso de hibridación. La separación de la carga total de los niveles f en dos partes, una afectada por los átomos vecinos y la otra casi independiente, es similar a los efectos de coordinación en algunos iones por sus alrededores como en los complejos de “actinyl” estudiados por Matsika et al. [103]. Los cálculos hechos con CRYSTAL06 nos permite obtener la primera absorción óptica teórica del sistema por medio de un proceso Δ SCF.

Esta corresponde a la transición ${}^7F \rightarrow {}^5D$ del Eu^{3+} con una energía de 2.5eV aproximadamente [72, 73]. La diferencia entre las curvas de energía de los estados $f_{s=6}^6$ y $f_{s=4}^6$ se han obtenido suponiendo una transición vertical y usando la mezcla del 15% del intercambio y de los potenciales DFT. Se obtiene un valor de ~ 2.5 eV, comparado con el experimental de $\sim 2.6 - 3.1$ eV.

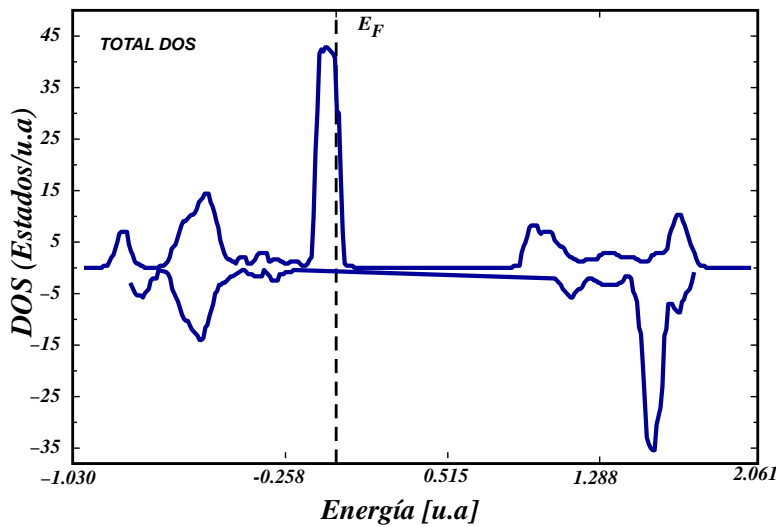
Cuadro 4.11: Base atómica del Eu expresada en notación de CRYSTAL06.

Orbital sp		
Número de electrones: 8		
EXPONENTE	COEFICIENTE	
0.1422000000D+02	-0.9005500000D-02	-0.2610210000D-01
0.3237000000D+01	0.8423269000D+00	0.5780793000D+00
0.2344000000D+01	-0.1808082600D+01	-0.1540346500D+01
Orbital sp		
Número de electrones: 2		
0.9047000000D+00	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
0.3486000000D+00	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
0.1	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
Orbital D		
Número de electrones: 6 (para comenzar el cálculo.)		
0.8154000000D+00	0.3280824000D+00	
0.5440000000D+00	0.7171188000D+00	
Orbital F		
Número de electrones: 0 (para comenzar el cálculo.)		
0.8390000000D+02	0.1396520000D-01	
0.3066000000D+02	0.9439450000D-01	
0.1317000000D+02	0.2492058000D+00	
0.5745000000D+01	0.4238233000D+00	
0.2588000000D+01	0.4589102000D+00	
Orbital F		
Número de electrones: 0 (para comenzar el cálculo.)		
0.1134000000D+01	0.7550047000D+00	
0.4472000000D+00	0.3360615000D+00	

En el caso Eu, las funciones base originales CEP-121 3 SP se usa sin cambios. Los siguientes tres orbitales SP teniendo un orbital Gasussiano cada uno fue cambiado a un sólo orbital evitando exponentes menores que 0.1 en magnitud. Mientras tanto, los orbitales D originales contraídos a 2 y 1 orbitales Gaussianos respectivamente, fueron cambiados a un sólo orbital con dos funciones base. Uno de los orbitales D tiene un exponente más grande que en la base original con el fin de que ayude a la localización esperada de los orbitales F. Finalmente, los orbitales F originales fueron usados sin cambio.



(a)



(b)

Figura 4.24: (a) DOS de los estados f del Eu^{2+} en $\text{ZnO}:\text{Eu}^{2+}$. (b) DOS Total del $\text{ZnO}:\text{Eu}^{2+}$. La resonancia en (b) aparece en la parte superior de la energía de Fermi y (a) muestra que está formado más por estados f del Eu; Los estados α se grafican por encima y los estados β por debajo de la línea.

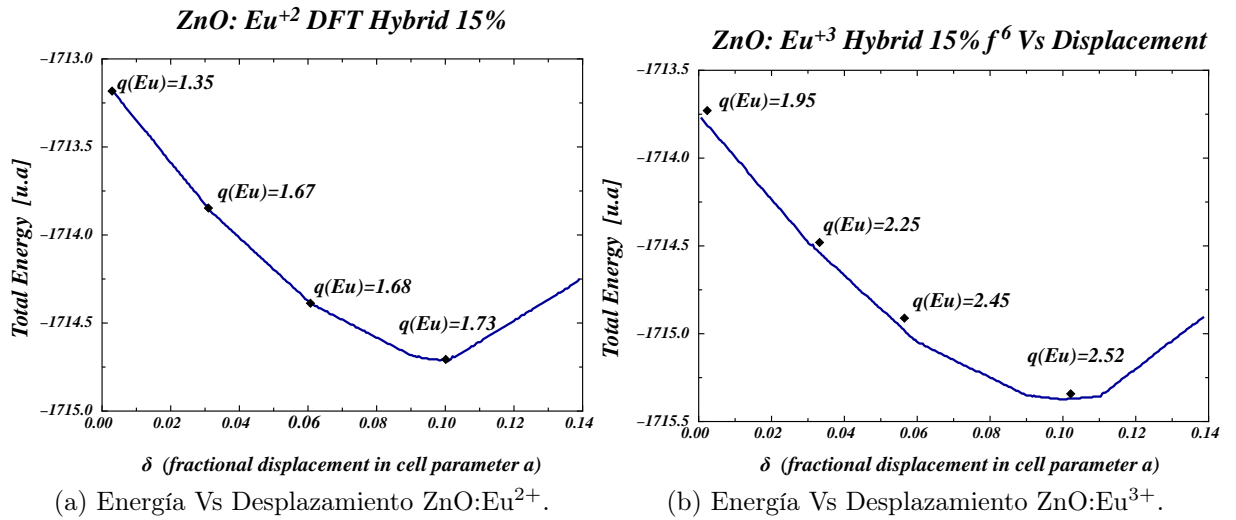


Figura 4.25: Curvas de la energía total contra el desplazamiento δ .

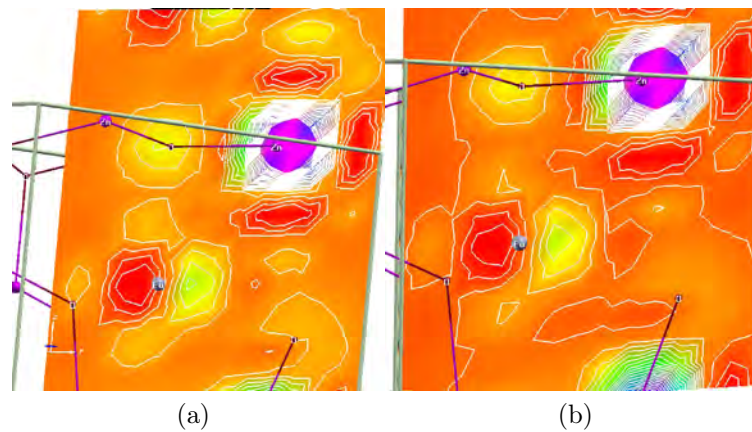


Figura 4.26: Mapas de contorno de carga del espín α con $\delta = 0.09$ casi en el mínimo de energía: (a) Eu²⁺, (b) Eu³⁺. Las zonas más oscuras pertenecen al átomo de Eu.

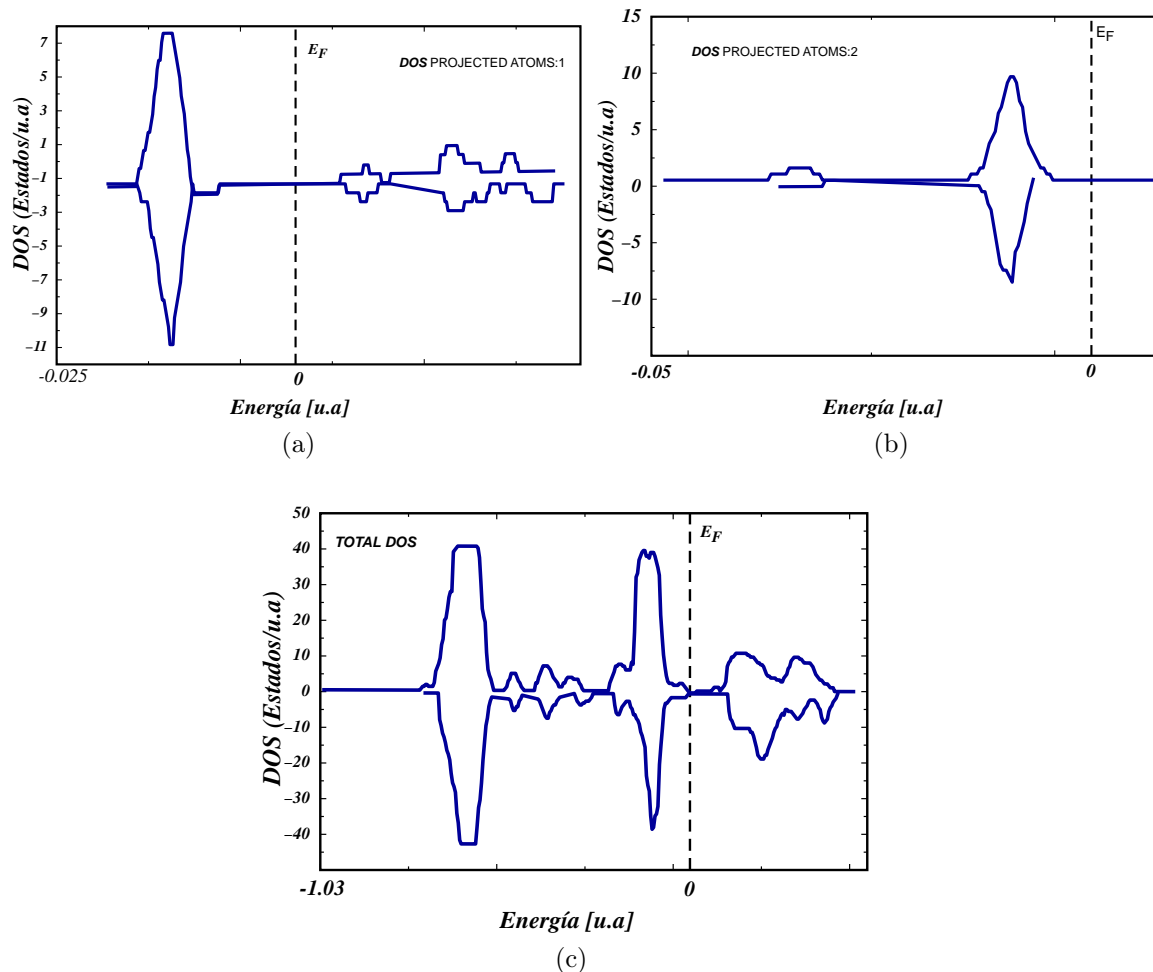


Figura 4.27: (a) DOS total del Zn^{2+} en el $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ (b) DOS total del Oxígeno en el $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$. (c) DOS total del cristal $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$. Los estados α se grafican por encima y los estados β por debajo de la línea.

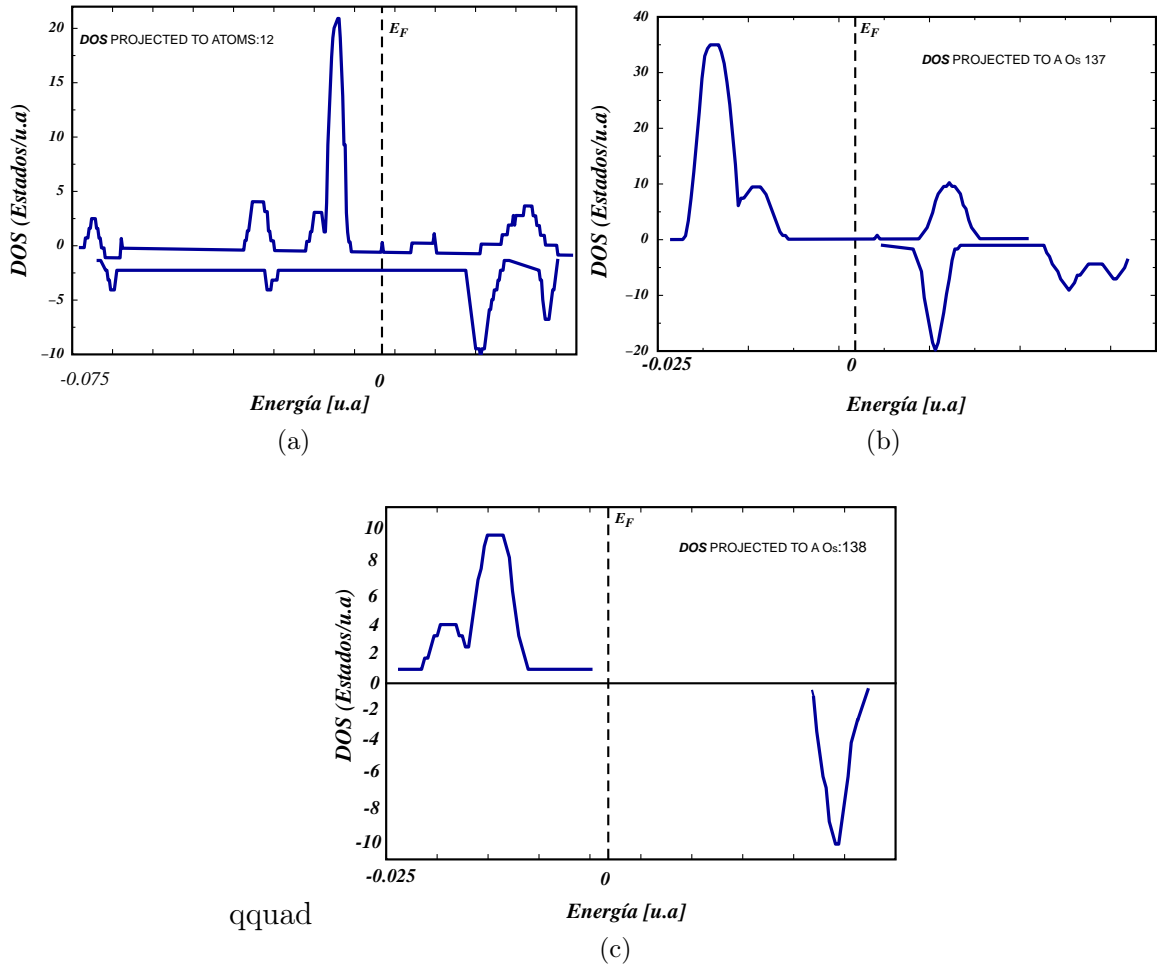


Figura 4.28: (a) DOS total de los f en el ZnO:Eu^{3+} (b) DOS para el orbital f número 137 en el ZnO:Eu^{3+} . (c) DOS para el orbital f número 138 en el ZnO:Eu^{3+} . En (b) aparece en la zona de conducción correspondiente a un orbital α . En (c) no aparece. Aquí la resonancia corresponde a un estado no ocupado relacionada con la configuración electrónica f ; Los estados α se grafican por encima y por debajo de la línea los estados β .

4.3.1. Resumen de Resultados

En esta parte del trabajo se pudo concluir que la hibridación así como el estado iónico de la impureza son factores relevantes para la aparición de la resonancia tipo Kondo, a pesar que el sistema que se analiza es un óxido semiconductor y no un sistema metálico. Esto se hace evidente en los mapas de contorno de carga de espín para el caso del ion Eu^{2+} y Eu^{3+} .

La fuerte correlación electrónica se toma en cuenta bajo las herramientas teóricas plausibles para su análisis bajo la teoría de los funcionales de la densidad. Se puede ver que está no tiene ninguna influencia en términos geométricos para la estabilidad del sistema, pero sí la tiene en el caso de la estructura electrónica del sistema en donde se hace evidente la existencia de la resonancia Kondo sobre la energía de Fermi, en donde se tiene un comportamiento de los electrones en ser localizados o itinerantes.

Se pudo obtener la primera transición reportada experimentalmente [72, 73] en el espectro de absorción correspondiente a la transición del ${}^7F \rightarrow {}^5D$ del Eu^{3+} entre 3.02 eV (410nm) y 2.67 eV (464nm). Por lo cual se concluye que se puede estudiar la fenomenología detrás de estos sistemas mediante este tipo de estudio, sin embargo si se desea un estudio más profundo de la fuerte correlación electrónica en estos sistemas se tendría que recurrir a teorías como la DMFT⁸ [50].

⁸Dynamical Mean Field Theory.

Capítulo 5

Discusión y Conclusiones.

Los resultados en esta investigación son una muestra de como, a través de la aplicación de la teoría por medio de cálculos computacionales, podemos analizar las fenomenologías que presentan los materiales fuertemente correlacionados. En particular el ZnO:Eu es un material prometedor por sus posibles aplicaciones a dispositivos optoelectrónicos, y ha sido objeto de diversos estudios experimentales para determinar sus propiedades luminiscentes de acuerdo a las diversas técnicas de crecimiento.

Siguiendo el espíritu del trabajo, en el sentido de estar enfocados en realizar experimentos computacionales y con el fin de obtener una visión coherente de los resultados, diferentes esquemas teóricos y aproximaciones se involucraron al mismo tiempo. Nos referimos al potencial de *muffin tin* que se encuentra implementado en el programa WIEN2k y el método LCAO en CRYSTAL06 que nos dan una visión complementaria de los resultados. Ambos esquemas nos proporcionan información con evidencias concluyentes, en especial cuando coinciden, como es el caso de las densidades de estados para el ZnO:Eu²⁺ en donde aparece una resonancia tipo Kondo. Sin embargo en otros casos, como en el compuesto ZnO:Eu³⁺, CRYSTAL06 nos permite manejar la carga adicional en la supercelda mientras que WIEN2k no lo permitió hacer con la misma facilidad.

Aunque dichos códigos tengan la misma base teórica de la DFT, cada uno tiene características diferentes. Como ya hemos mencionado, el método GGA+U empleado

en WIEN2k toma en cuenta los efectos de la correlación en los niveles f a través del término adicional de U , mientras CRYSTAL06 toma el potencial híbrido DFT, ambos dando resultados similares para el caso +2 del europio. Una forma de comprenderlo es considerando los detalles de ambas metodologías. El método GGA+ U no solamente añade al hamiltoniano el término de Hubbard, sino además añade una corrección para eliminar la autointeracción falsa del sistema [7]. El efecto de esta corrección es equivalente a aquel que provoca el potencial híbrido de CRYSTAL06 donde se mezcla el potencial DFT con el término de intercambio exacto. Debemos concluir que el valor específico del término de Hubbard U como tal (siempre que no sea cero), no es tan importante para el caso de la impureza. Su efecto principal es corregir la autointeracción, al menos con respecto a la posición de la resonancia situada en las densidades de estado.

Respecto al fenómeno asociado con la resonancia Kondo, vimos que aparece en todas las geometrías consideradas en este trabajo para el caso del ion Eu^{2+} . Sin embargo, en el caso Eu^{3+} la resonancia no está presente como se ha explicado anteriormente.

En relación a la física del fenómeno asociado al sistema estudiado, por medio de un proceso ΔSCF se pudo obtener teóricamente, con nuestro modelo de supercelda, la primera transición reportada experimentalmente en el espectro de absorción correspondiente a la transición ${}^7F \rightarrow {}^5D$ del Eu^{3+} con una energía de 2.5eV aproximadamente [72, 73]. Por lo cual se concluye que mediante el uso de este tipo de técnicas se puede estudiar la fenomenología detrás de sistemas análogos.

Hasta el momento no hemos encontrado ningún trabajo experimental que reporte la existencia de la resonancia tipo Kondo en el $\text{ZnO}:\text{Eu}^{2+}$. Por lo que proponemos que a través de la microscopía de efecto tunel (SMT: *Scanning Tunneling Microscope*) se pueda corroborar la existencia de esta resonancia, ya que por medio de esta técnica se ha detectado en otros sistemas con impurezas. Como es el caso de la superficie de $\text{Ag}(100)$ con impurezas de Ti [110], superficies de $\text{Cr}(001)$ con impurezas de azufre, carbono, oxígeno y nitrógeno [80].

Los detalles específicos de diferentes efectos de la fuerte correlación electrónica requieren de la formulación de nuevas técnicas para su estudio. Sin embargo, aquí

demostramos que a través de teorías de una sola partícula y de una manera controlada (suponiendo un proceso de “respirado” alrededor de la impureza), pudimos escanear los efectos en la estructura electrónica de un material por la inclusión de una impureza con electrones $4f$ en el cristal.

Lo anterior motiva a estudiar y desarrollar metodologías de muchos cuerpos que sean más poderosas y prácticas, como es el caso de la “Dynamical Mean Field Theory” (DMFT) [50], que puedan usarse en un futuro cercano. Este método se basa en llevar el problema completo de muchos cuerpos de la física de estado sólido en un modelo de impureza cuántica, con esencialmente un pequeño número de grados de libertad cuánticos dentro de un baño que obedece la condición de autoconsistencia [49]. Este enfoque ofrece una descripción mínima de la estructura electrónica de materiales correlacionados. Avances recientes en este sentido han combinado la DMFT [85] con técnicas de estructura electrónica. Estos adelantos, acompañados con el aumento del poder de cómputo y nuevos algoritmos, hacen cada día que este tipo de métodos sean más útiles para la investigación de materiales fuertemente correlacionados [83].

Apéndice **A**

Publicaciones

- A. Blanca-Romero, M. Berrondo, J.F. Rivas-Silva. Kondo-Like Resonance in ZnO:Eu. *International Journal of Quantum Chemistry*. Aceptado el 12 de Febrero 2010 and first published online 13 October 2010. DOI 10.1002/qua.22660.
- A. Blanca-Romero, A. Flores-Riveros, J.F. Rivas-Silva. Structure Study of ZnO:Eu with the Supercell Method. *Journal of Nano Research*, 9:25,2010. doi:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.9.25

Apéndice **B**

Unidades Atómicas (u.a.)

Cantidad Física	Símbolo	Valor (SI)
Longitud	a_0	$5.2917720858 \times 10^{-11} m$
Masa	m_e	$9.10938215 \times 10^{-31} Kg$
Carga	e	$1.602176487 \times 10^{-19} C$
Energía	E_h	$4.35974417 \times 10^{-18} J$
Constante de Planck	$\hbar = h/2\pi$	$1.054571628 \times 10^{-34} Js$
Tiempo	\hbar/E_h	$2.418884326505 \times 10^{-17} s$
Fuerza	E_h/a_0	$8.23872206 \times 10^{-8} N$
Velocidad(αc)	$a_0 E_h/\hbar$	$2.1876912541 \times 10^6 ms^{-1}$
Momento	\hbar/a_0	$1.992851565 \times 10^{24} Kgm s^{-1}$
Corriente	eE_h/\hbar	$6.62361763 \times 10^{-3} A$
Densidad de Carga	e/a_0^3	$1.081202300 \times 10^{12} Cm^{-3}$
Potencial Eléctrico	E_h/e	$27.21138386 V$
Campo Eléctrico	E_h/ea_0	$5.14220632 \times 10^{11} Vm^{-1}$
Momento Dipolar Eléctrico	ea_0	$8.47835281 \times 10^{-30} Cm$
Polarizabilidad Eléctrica	$e^2 a_0^2/E_h$	$1.6487772536 \times 10^{-41} C^2 m^2 J^{-1}$
Otras constantes		
Constante de Boltzman	k	$1.3806504 \times 10^{-34} JK^{-1}$
Unidad de Masa Atómica	AMU	$1822.8880 m_e$

Las energías son medidas en *Hartrees*, definidos como la repulsión Coulombiana entre dos electrones separados por 1 Bohr:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Hartree} &= e^2/a_0 \\ 1 E_h &= 1 \text{ u.a.} = 27.21138386 \text{ eV} = 627.51 \text{ kcal/mol} \\ 1 \text{ Rydberg} &= 13.60569193 \text{ eV} = 0.5 E_h \end{aligned} \tag{B.1}$$

Los datos de la tabla provienen de la base de datos de *2010 Review of Particle Physics* [111] y de CODATA (Committee on Data for Science and Technology).¹

¹<http://www.sizes.com/units/codata.htm>

Teoremas fundamentales de la DFT

Hay varias maneras en que se pueden enunciar los diferentes teoremas que son usados en la teoría, y en este apéndice se muestran algunos de ellos enunciados en la literatura [79, 102].

Teorema C.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn:

- *Es un teorema que dice que existe una función $E[\rho]$ que describe a la energía en términos de $\rho(\mathbf{r})$, tal que, $\rho(\mathbf{r})$ está relacionada uno a uno con el potencial del sistema $\rho(\mathbf{r}) \implies V_{\text{sistema}}$, es decir, una sola densidad para un potencial para el estado base del sistema.*
- *Otra forma de enunciarlo es la que establece que hay una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base de un sistema de N electrones y el potencial externo actuando sobre él; en este sentido la densidad electrónica del estado base se convierte la variable de interés. [53]*
- *El objetivo de Hohenberg y Kohn es formular la teoría del funcional de la densidad como una **teoría exacta de sistemas de muchos cuerpos**. La formulación aplica a cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, incluyendo cualquier problema de electrones y núcleos fijos. La teoría DFT se basa en en dos teoremas probados por Hohenberg y Kohn.*

Teorema 1: *Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ es determinado únicamente, excepto por una constante, para la densidad $\rho_0(\mathbf{r})$ del estado base de una partícula.*

Corolario 1: *Como el hamiltoniano es completamente determinado, excepto por el corrimiento de una constante de la energía, esto sigue que las funciones de onda para todos los estados de todos los cuerpos (estado base y excitados) están determinados. **Por lo tanto todas las propiedades del sistema esta completamente determinado dado sólo dando la densidad del estado base $\rho_0(r)$.***

Teorema 2: *Un funcional universal para la energía $E[\rho]$ en términos de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ pueden definirse, valido para cualquier potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para cualquier $V_{ext}(\mathbf{r})$ particular, la energía exacta del estado base del sistema es el valor mínimo global de éste funcional, y la densidad $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional es la densidad $\rho_0(\mathbf{r})$ exacta del estado base.*

Corolario 2: *el funcional $E[\rho]$ sólo es suficiente para determinar la energía y la densidad exacta del estado base. En general, estados excitados de los electrones deben determinarse por otros medios [102].*

Teorema C.2. Koopman:

- *La energía requerida para remover (sin relajación) un electrón del espín-orbital ψ_m es simplemente lo opuesto de los eigenvalores ε_m de Hartee-Fock [53]¹*
- *Dado un sólo determinante de Hartree-Fock de N -electrones $|\Psi_0\rangle$ ² con energías ε_a y ε_r de espín-orbitales virtuales y ocupados respectivamente, entonces el potencial de ionización para producir un sólo determinante de $(N-1)$ -electrones $|\Psi_a\rangle$ con espín-orbitales idénticos, obtenido para remover un electrón del espín-orbital ψ_a , y la afinidad electrónica para producir un sólo determinante de $(N+1)$ electrones $|\Psi^r\rangle$ con espín-orbitales idénticos, obtenido por haber*

¹Los parámetros ε_m que aparecen en las ecuaciones de Hartree-Fock como puramente formal multiplicadores de Lagrange son así rescatados por la interpretación física del teorema de Koopman.

²Como un determinante de Slater.

añadido un electrón al espín-orbital ψ_r , es justamente $-\varepsilon_a$ y $-\varepsilon_r$ respectivamente [155].

Teorema C.3. Brillouin: Sólo determinantes excitados $|\psi_a^r\rangle$ no interactuarán directamente con un determinante de Hartree-Fock de referencia $|\psi_0\rangle$, i.e., $\langle\psi_0|H|\psi_a^r\rangle = 0$ [155].

Teorema C.4. Teorema de Bloch (Sistemas periódicos): La descripción de un material periódico cristalino real dentro de los cálculos ab-initio se fundamenta en considerar que los átomos que los componen se encuentran en reposo en su posición de equilibrio y que forman una infinita estructura que se repite periódicamente. Esto se puede expresar matemáticamente, si llamamos V el potencial externo que actúa sobre los electrones,

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (\text{C.1})$$

donde \mathbf{R} son todos los vectores de la red de Bravais. Todo el hamiltoniano electrónico y todas las cantidades físicas que describen a los sistemas periódicos comparten la invariancia translacional de la red y esto permite usar el “Teorema de Bloch” que establece que la función de onda electrónica de una sola partícula se puede expresar como

$$\psi_{\mathbf{k}v}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}v}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.2})$$

donde \mathbf{k} es el momento de los electrones en el cristal que describe las propiedades translacionales de la función de onda, v es el subíndice discreto llamado índice de banda que clasifican los estados que les corresponde el mismo vector de onda \mathbf{k} y $u_{\mathbf{k}v}(\mathbf{r})$ es una función con la misma periodicidad del cristal

$$u_{\mathbf{k}v}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}v}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.3})$$

Donde (C.2) y (C.3) implican

$$\psi_{\mathbf{k}v}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}v}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.4})$$

Debido a la invariancia translacional del sistema los diferentes puntos \mathbf{k} pueden

tratarse de manera independientes. Esto se refleja en el hecho que el hamiltoniano conmuta con el operador que genera las translaciones a tra vez de cada punto de la red y de ahí que es diagonal en el conjunto base de los eigenvectores de estos operadores que corresponden a las funciones de onda de Bloch como (C.1) y que se clasifican por \mathbf{k} . En este contexto el indice de banda v numera los eigenvalores del hamiltonianos a los que les pertenece el mismo bloque- \mathbf{k} [8].

Los vectores \mathbf{k} estan definidos dentro de la primera Zona de Brillouin (ZB) del espacio recíproco con estructura periódica cuyos vectores fundamentales de la red \mathbf{b}_i estan relacionados con aquellos del espacio real \mathbf{u}_i de tal forma que

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{u}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (\text{C.5})$$

La suma sobre todos los estados electronicos que definen muchas cantidades físicas, por ejemplo, la energía de las bandas E_{band} y la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, corresponden a integrales sobre la ZB y sumas sobre todos los indices de bandas v . Tomando en cuenta la simetría del cristal, estas integrales sólo se llevan a cabo en la zona irreducible de Brillouin (IZB): esto se puede usar para llenar el espacio de la zona de Brillouin con transformaciones de simetría del cristal. Este resultado puede ser mejorado por el uso de técnicas de integración de puntos especiales que permiten realizar integrales en el espacio recíproco (necesarias para estimar la densidad de carga o la suma de eigenvalores) donde se usa generalmente un conjunto pequeño de de vectores \mathbf{k} en la IZB.

La técnica de puntos especiales es muy eficiente en la descripción de semiconductores o aislates pero da resultados pobres cuando se aplica directamente a metales. Esto ocurre ya que la región alrededor de la energía de Fermi, que es curuzada por algunos estados electrónicos, necesita ser probada un poco precisa y en general se requiere un número más grande de vectores. Si la rejilla de puntos \mathbf{k} que se usa no es lo suficientemente correcta, puede haber problemas de inestabilidad durate en los ciclos autoconsistentes (SCF) porque hasta pequeños cambios en la energía Fermi podrían incluir o excluir en las sumas del espacio recíproco un número finito de estados electrónicos produciendo así fluctuaciones considerables en las cantidades físicas que se calculan. Una posible solución a este problema puede conseguirse usando el método

de tetraedro propuesto por Blöchl et al. [20] que consiste en la descomposición de la BZ en el rompimiento simetría de los volúmenes elementales y una la energía de bandas entre puntos \mathbf{k} vecinos por la interpolación lineal.

Apéndice **D**

Funcionales LSDA y GGA

En este apéndice se dan las representaciones de la energía y potenciales de intercambio-correlación LSDA y GGA más usadas enunciadas en la literatura [79].

D.1. LDA

La aproximación local se basa en la expresión exacta dada por Dirac para la energía de intercambio de la ec.(3.45) para el caso polarizado, mientras que para el no polarizado se tiene ec.(3.44) que a su vez se puede expresar como $\epsilon_x = \frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = \frac{0.458}{r_s} u.a$; donde $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$ es la distancia promedio entre electrones expresada en unidades atómica (1 bohr=0.52919177 Å). Así mismo hay varias aproximaciones y ajustes a energías de correlación numérica para el gas homogéneo. Las primeras funciones fueron la formula de interpolación de Wigner [161, 162] en 1934, la forma de Hedin-Lundvist [60] en 1969 y la de U. Von Barth- Hedin en 1972 [158]. Los resultados más precisos están basados en cálculos cuánticos Monte Carlo (QMC) de Ceperley y Alder [25] en 1980. Este funcionales es exacto dentro de una exactitud numérica, para el caso no polarizado (U) y completamente polarizado (P). Los resultados han sido ajustados a expresiones analíticas para el $\epsilon_c(r_s)$, llevandonos a los funcionales más usados y conocidos como el caso de Perdew y Zunger (PZ) en 1980 [124] y el de Vosko, Wilkes y Nusiar (VWN). En todos los casos el potencial de correlación esta

dado por

$$V_c(r_s) = \epsilon_{r_s} \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_c(r_s)}{dr_s} \quad (\text{D.1})$$

1. Heldin-Lundqvist (*HL*) [60]

$$\epsilon_c^{HL} = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{2} \right], \quad (\text{D.2})$$

Donde $A=21$, $C=0.045$, y $x = r_s/A$. El potencial de correlación es

$$V_c^{HL}(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \log \left(1 + \frac{1}{x} \right), \quad (\text{D.3})$$

$$\epsilon_c^{HL} = -\frac{C}{2} \left[(1+x^3) \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{2} \right], \quad (\text{D.4})$$

Con $A=21$, $C=0.045$, y $x = r_s/A$.

$$V_c^{HL}(r_s) = -\frac{C}{2} \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right), \quad (\text{D.5})$$

2. Perdew-Zunger (*PZ*) [124]

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{PZ} &= -0.0480 + 0.031 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln(r_s), \quad r_s < 1 \\ &= -0.1423 / (1 + 1.9529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s), \quad r_s > 1 \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

La expresión de V_c^{PZ} [124] es larga, por lo cual no se escribe aquí. Para polarización del espín fraccional, la interpolación para $\epsilon_c^{PZ}(r_s)$ se asume que tiene la misma forma funcional como el intercambio [158]:

$$\epsilon_x(n, \zeta) = \epsilon_x(n, 0) + [\epsilon_x(n, 1) - \epsilon(n, 0)] f_x(\zeta) \quad (\text{D.7})$$

donde f esta dada por

$$f_x(\zeta) = \frac{1}{2} \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2^{1/3} - 1} \quad (\text{D.8})$$

3. Vosko-Wilk-Nusiar (VWN) [159]

$$\epsilon_c^{VWN}(r_s) = \frac{Ae^2}{2} \left[\log \left[\frac{y^2}{Y(y)} \right] + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2y+b} \right) - \frac{by_0}{Y(y_0)} \left\{ \log \left[\frac{(y-y_0)^2}{Y(y_0)} \right] + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2y+b} \right) \right\} \right] \quad (\text{D.9})$$

Donde $y = r_s^{1/2}$, $Y(y) = y^2 + by + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$, $y_0 = -0.10498$, $b = 3.72744$, $c = 12.93532$, y $A = 0.0621814$. El potencial correspondiente se puede obtener de la Ec.(D.1) con [125]

$$r_s \frac{d\epsilon_c^{VWN}(r_s)}{dr_s} = A \frac{e^2}{2} \frac{c(y-y_0) - by_0y}{2(y-y_0)(y^2 + by + c)} \quad (\text{D.10})$$

D.2. GGA

Como se mencionó en la sección (3.2.2) existen diferentes formas para las aproximaciones de gradiente; aquí se abordarán las formas más usadas.

La expansión de segundo orden de gradiente de la energía de *intercambio* introduce un término proporcional a $|\nabla n(\mathbf{r})|^2$. Si esta expansión se continúa a cuarto orden, como lo hizo originalmente Gross y Dreizler [52] y después desarrollado por Perdew [119], el término parece proporcional al cuadrado del laplaciano de la densidad. También el término del Laplaciano se derivó de modo diferente por Ghosh y Parr [51], aunque fue abandonado entonces considerando la expansión de gradiente sólo hasta segundo orden. Los términos de más bajo orden en la expansión del factor de intercambio F_x , que fue mencionado en la ec.(3.52), fueron calculados analíticamente por Perdew y Burke [120] y Svendsen y von Barth [154]. La expansión de gradiente de cuarto orden de F_x es

$$F_x = 1 + \frac{10}{81}p + \frac{146}{2025}q^2 - \frac{73}{405}qp + Dp^2 + \vartheta(\nabla n^6) \quad (\text{D.11})$$

Donde

$$p = \frac{|\nabla n|^2}{4(3\pi^2)^{2/3}n^{8/3}} \quad (\text{D.12})$$

es el cuadrado del gradiente de la densidad reducida, y

$$q = \frac{\nabla^2 n}{4(3\pi^2)^{2/3} n^{1/3}} \quad (\text{D.13})$$

se reduce al Laplaciano de la densidad.

Los dos primeros coeficientes de la expansión son exactamente conocidos, lo cual se puede ilustrar por tres formas ampliamente usadas de Becke(B88) [13], Perdew y Wang(PW91) [123] y Perdew, Burke y Enzerhof(PBE) [121]. El tercer término es resultados de cálculos complicados de muchos cuerpos y ha sido estimado numéricamente por Svendsen y von Barth, con una exactitud del 20 %. El cuarto coeficiente, D , hasta la fecha no ha sido calculado explícitamente, pero la mejor estimación numérica es de $D = 0$ [79]. en la actualidad hay muchos funcionales GGA que son usados en cálculos cuantitativos, especialmente en la química. La correlación es amenudo tratada con el funcional Lee-Yang-Parr(LYP) [93].

1. Funcional *BLYP*

Fue propuesto por Becke en 1988 donde los parámetros fueron parametrizados a experimentos moleculares [13].

$$\epsilon_x = \epsilon_x^{LDA} \left(1 - \frac{\beta}{2^{1/3} A_x} \frac{x^2}{1 + 6\beta \sinh^{-1}(x)} \right) \quad (\text{D.14})$$

para $x = 2(6\pi^2)^{1/3} s = 2^{1/3} |\nabla n(\mathbf{r})|/n(\mathbf{r})^{4/3}$, $A_x = (3/4)(3/\pi)^{1/3}$, y $\beta = 0.0042$. Esto fue completado con el funcional de correlación obtenido por Lee, Yang y Parr (LYP) en 1988, así se dio el origen del funcional BLYP [93].

$$\epsilon_c = -\frac{a}{1 + dn^{-1/3}} \left\{ n + bn^{-2/3} \left[C_F n^{5/3} - 2t_W + \frac{1}{9} \left(t_W + \frac{1}{2} \nabla^2 n \right) \right] e^{cn^{-1/3}} \right\} \quad (\text{D.15})$$

donde

$$t_W = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla n|^2}{n} - \nabla^2 n \right) \quad (\text{D.16})$$

$C_F = 3/10(3\pi^2)^{2/3}$, $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ y $d = 0.349$. Este funcional de correlación no esta basado en LDA. Este se ha obtenido como una extensión de otro sistema de capa cerrada de la expansión de Colle-Steven para

la correlación electrónica en el Helio [29].

2. Funcional *PBE*

Perdew, Burke y Ernzerhof en 1996 propucieron un funcional de intercambio y de correlación que satisface tantas propiedades y limites que sean posibles, sacrificando sólo aquellas que se piensa son menos energéticos [120]. El factor F_x sobre el intercambio local definido en (3.52) depende en la densidad local n , la densidad de magnetización o polarización de espín ζ , y la densidad de gradiente adimensional $s = |\nabla n(\mathbf{r})|/(2k_F n)$. La expresión esogida es

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \quad (\text{D.17})$$

donde $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0.21951$ es elegido para recuperar la forma de respuesta lineal de la aproximación local, es decir, se escoge para cancelar la forma del término de la correlación. Al igual que μ , $\beta = 0.066725$ se relaciona a la expansión de gradiente de segundo orden. Esta forma (a) satisface la condición uniforme de escalamiento, (b) recobra el límite correcto del gas uniforme porque $F_x(0) = 1$, (c) obedece la relación de escalamiento-espín, (d) recupera el límite de respuesta lineal LSDA para $s \rightarrow 0$ ($F_x(s) \rightarrow 1 + \mu s^2$), y (e) satisface la ligadura local Lieb-Oxford [94], $\epsilon_x(\mathbf{r}) \geq -1.679n(\mathbf{r}^{4/3})$ ($F_x \leq 1.804$) en todos lados, dado que $\kappa \leq 0.804$. PBE escoge el valor más grade permitido $\kappa = 0.804$. Otros autores han propuesto la misma forma, pero con valores de κ y μ se parametrizan empíricamente con datos de energías de atomización [14, 167]. Dichos valores violan la desigualdad de Lieb-Oxford. La energía de correlación se escribe de la forma:

$$E_c^{GGA-PBE}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\mathbf{r})[\epsilon_c^{LDA}(n, \zeta) + H(n, \zeta, t)]d\mathbf{r} \quad (\text{D.18})$$

con

$$H(n, \zeta, t) = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (\text{D.19})$$

donde $t = |\nabla n|/(2\phi k_{TF} n)$ es un gradiente de densidad sin dimensiones, con k_{TF} es el número de onda de apantallamiento de Thomas-Fermi, y $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta^{2/3}) + (1 - \zeta^{2/3})]/2$ es un factor de escalamiento de espín. La cantidad β es

la misma que en el término de intercambio $\beta = 0.066725$, y $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 = 0.031091$. La función A esta dada por

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{-\epsilon_c^{LDA}(n)}{\gamma \phi^3 \frac{e^2}{a_0}} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{D.20})$$

Este GGA retiene las características correctas de LDA (LSDA), y las combina con las características de inhomogéneidad que se asumen que son energéticamente las más importantes. Esto sacrifica algunas características correctas, pero menos importantes, como los coeficientes de segundo orden de la expansión de gradiente en el límite en que varía lentamente y la escala no uniforme de la energía de intercambio en la región de rápido cambio de la densidad. El funcional PBE es muy satisfactorio desde el punto de vista teórico, ya que verifica muchas de las condiciones exactas para el agujero de intercambio-correlación, y no contiene ningún parámetro parametrizado. Además se puede decir que, su calidad es equivalente o aún mejor que BLYP [41, 79, 102].

Bibliografía

- [1] <http://www.wien2k.at/>.
- [2] J. Hernandez A., F. J. López, y H. Murrieta S. Optical Absorption, Emission, and Excitation Spectra of Eu^{2+} in the Alkali Halides. *Journal of the Physical Society of Japan.*, 50:225, 1981.
- [3] Philip W. Anderson. Condensed matter: the continuous revolution. *Physics World*, pág. 37, 1995.
- [4] P.W. Anderson. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, 124:41, 1961.
- [5] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, y G. A. Sawatzky. Density-functional theory and nio photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 48(23):16929, 1993.
- [6] V. I. Anisimov, J. Zaanen, y O. K. Andersen. Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. *Phys. Rev. B*, 44(3):943, 1991.
- [7] V.I Anisimova, F. Aryasetiawan, y A.I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: LDA+U method. *J. Phys: Condensed Matter*, 9:767, 1997.
- [8] Ashcroft y Mermin. *Solid State Physics*. Wiley, 7 ed^{ón}., 1996.
- [9] S. S. Ashtaputre, A. Nojima, S. K. Marathe, D. Matsumura, T. Ohta, R. Tiwari, G. K. Dey, y S. K. Kulkarni. Investigations of white light emitting europium

- doped zinc oxide nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys*, 41:015301, 2008. doi: doi:10.1088/0022-3727/41/1/015301.
- [10] Vasilii I. Avdeev y Valentin N. Parmon. Oxidation of formaldehyde to formic acid over V_2O_5/TiO_2 catalysts: A DFT analysis of the molecular reaction mechanisms. *J. Phys. Chem. C*, 113:2873, 2009.
- [11] N. J. Awang, M. Aziz, y A.R.M. Yusoff. Sol-gel preparation and characterization of ZnO doped thin solid films suitable for solar cell. *Solid State Science and Technology*, 16:45, 2008.
- [12] I. M. Band. On specific features of atomic states involving f electrons. *Phys. Rev. B.*, 14:L649, 1981.
- [13] A. D. Becke. Density functional calculations of molecular bond energies. *J. Chem. Phys*, 84:4524, 1986.
- [14] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098, 1988.
- [15] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys*, 98:5648, 1993.
- [16] A. D. Becke. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys*, 98:1372, 1993.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, y J. Luitz. User guide, WIEN2k an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. *Official Website*, 2001.
- [18] G. Blasse. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag Telos, 1994.
- [19] G. Blasse y B. C. Grabmaier. *Luminescent materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [20] Peter E. Blöchl, O. Jepsen, y O. K. Andersen. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 49(23):16223–16233, 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.16223.

- [21] Neils Bohr. On the construction of atoms and molecules. *Phil. Mag., Series*, 26:1, 1913.
- [22] M. Born y J.R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekel. *Pnn. Physik*, 84:457, 1927.
- [23] Gerald Burns. *High Temperature Superconductivity: an Introduction*. Boston-Academic Press, 1 ed^{ón}., 1992.
- [24] E. Camarillo y J. Rubio. A spectroscopy study of NaI containing europium and manganese. *J. Phys.:Condens. Matter*, 1:4883, 1989.
- [25] D. M. Ceperley y B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett*, 45:566, 1980.
- [26] Wei Chen, Jan-Olle Malm, Valery Zwiller, Yining Huang, Shuman Liu, Reine Wallenberg, Jan-Olov Bovin, y Lars Samuelson. Energy structure and fluorescence of Eu^{2+} in ZnS:Eu nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 61(16):11021–11024, 2000. doi:10.1103/PhysRevB.61.11021.
- [27] P. Coleman. Condensed matter: strongly correlated electrons. *Physics World*, pág. 29, 1995.
- [28] P. Coleman. Local moment physics in heavy electron systems. *aiop. Lectures on the Physics of Highly Correlated Electron Systems*, VI:79, 2002.
- [29] R. Colle y D. Selvetti. Aproximate calculation of the correlation energy for the closed shells. *Theor. Chim. Acta*, 37:329, 1975.
- [30] B. N Cox y P. Lloyd. A calculation of the coulomb correlation energy uff for the lanthanide series of rare earth metals. *J. Phys. F: Met. Phys*, 5(11):L197–L199, 1975. doi:10.1088/0305-4608/5/11/006.
- [31] B.N. Cox y P. Llord. A calculation of the coulomb correction energy U_{ff} for the lanthaninde series of rare earth metals. *J. Phys. F*, 5:L197, 1975.
- [32] D. Cox y M. B. Maple. Electronic pairing in exotic superconductors. *Physics Today*, 48:32, 1995.

- [33] D.L. Cox y A. Zawadowski. *Exotic Kondo effects in Metals: Magnetic ions in crystalline electric field and tunneling centers*. Taylor & Francis, 1 ed^{ón}., 1999.
- [34] T. R. Cundari y W.J. Stevens. Effective core potential methods for the lanthanides. *J. Chem. Phys*, 98:5555, 1993.
- [35] Juarez L. F. Da Silva, M. Verónica Ganduglia-Pirovano, y Joachim Sauer. Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: The example of ceria. *Phys. Rev. B*, 75(4):045121, 2007.
- [36] Gerhard Heinrich Dieke y Hannah Crosswhite. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Wiley, NY, 1968.
- [37] D.J.Newman y B.K.C.Ng. *Crystal Field Handbook*. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [38] R. Dovesi y R. Orlando. Convergence properties of the supercell approach in the study of local defects in solids. *Phys. Trans.*, 52:151, 1994.
- [39] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, y M. Llunell. Crystal06 manual, 2007. Official website <http://www.crystal.unito.it>.
- [40] D.A. Drabold y S.K. Estreicher. *Theory of Defects in Semiconductors*. Springer, 2007.
- [41] M. Ernzerhof y G. E. Scuseria. Assessment of the perdew-burke-ernzerhof exchange correlation functional. *J. Chem. Phys*, 110:5029, 1999.
- [42] J. Lægsgaard et al. Theory of the α - γ phase transition in Ce. *Phys. Rev. B.*, 59:3450, 1999-I.
- [43] K. Held et al. Cerium volume collapse: Results from the merger of dynamical mean-field theory and local density approximation. *Phys. Rev. Lett*, 87:276404, 2001.

- [44] Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira, y Miguel Marques. *A Primer in Density Functional Theory (Lecture Notes in Physics)*, tomo 620. Springer, 1 ed^{ón}., 2003.
- [45] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme. *Phys*, 61:126, 1930.
- [46] James B. Foresman y Aeleen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, 2 ed^{ón}., 1996.
- [47] Shin-Ichi Fujimori¹, Yuji Saitoh¹, Tetsuo Okane, Atsushi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, y Yoshichika macrnuki. Itinerant to localized transition of f electrons in the antiferromagnetic superconductor upd_2al_3 . *Nature Physics*, 3:618, 2007.
- [48] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, O. Ioffe, y I. Sigal. Laser-induced time-resolved luminescence as a means for discrimination of oxidation states of eu in minerals. *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324:842–846, 2001.
- [49] Antoine Georges y Gabriel Kotliar. Hubbard model in infinite dimensions. *Phys. Rev. B*, 45(12):6479–6483, 1992. doi:10.1103/PhysRevB.45.6479.
- [50] Antoine Georges, Gabriel Kotliar, Werner Krauth, y Marcelo J. Rozenberg. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68(1):13, 1996. doi:10.1103/RevModPhys.68.13.
- [51] S. K. Ghosh y R. G. Parr. Pahse-space approach to the exchange energy functional of density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 34:785, 1986.
- [52] E. K. U. Gross y R. M. Dreizler. Gradient expansion of the coulomb exchange energy. *Z. Phys. A*, 302:103, 1981.
- [53] Guiseppe Grosso y Guiseppe Pastori Parravivini. *Solid State Physics*. Academic Press, Cambridge University Press, 1 ed^{ón}., 2003.

- [54] O. Gunnarsson y K. Schönhammer. Density-functional treatment of an exactly solvable semiconductor model. *Phys. Rev. Lett.*, 56(18):1968–1971, 1986. doi:10.1103/PhysRevLett.56.1968.
- [55] O. Gunnarsson y K. Schönhammer. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, tomo 10. Elsevier Science Publisher, 1 ed^{ón}., 1987.
- [56] Andreas Gürling y Mel Levy. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [57] Hisatomo Harima. Lda+u method applied for f-electron systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226:83, 2001.
- [58] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I, II, III. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24:89,111,426, 1928.
- [59] P. J. Hay, R. L. Martin, Jamal Uddin, y G. E. Scuseria. Theoretical study of CeO₂ and Ce₂O₃ using a screened hybrid density functional. *J. Chem. Phys.*, 125:034712, 2006.
- [60] L. Hedin y S. Lunquist. *Solid State Physics*, tomo 23. Academic Press, New York, 1969.
- [61] W. Heitler y F. London. Theory of the chemical bond. *Z. Phys*, 44:455, 1927.
- [62] W. A. Henle, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, y K. Horn. Reversible Eu²⁺ ↔ Eu³⁺ transitions at Eu-Si interfaces. *Applied Physics Letters*, 58:1605 – 1607, 1991.
- [63] J. F. Herbst, D.N. Lowy, y R.E. Watson. Single-Electron, Many-Electron Effects, and the Renormalized-Atom Scheme as Applied to Rare-Earth Metals. *Phys. Rev. B*, 6(5):1913, 1972.
- [64] J. F. Herbst, R. E. Watson, y J. W. Wilkins. Relativistic calculations of 4f excitation energies in the rare-earth metals: Further results. *Phys. Rev. B*, 17(8):3089–3098, 1978. doi:10.1103/PhysRevB.17.3089.

- [65] A. C. Hewson. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, 1 ed^{ón}., 1997.
- [66] P. Hohenberg y W. Khon. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [67] S. M. Hosseini, T. Movlarooy, y A. Kompany. First-principle calculations of the cohesive energy and the electronic properties of PbTiO. *Physica B*, 391:316, 2007.
- [68] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bandas iv the atomic representation. *Proc. Roy. Soc. London, series A*, 285(1403):542, 1965.
- [69] S. Hüfner. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. Academic Press, 1978.
- [70] F. Hund. Zur deutung der molekenspektren. iv. *Z.Phys*, 51:759, 1928.
- [71] M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. D. Thompson, Z. Fisk, y J. M. Lawrence. Hybridization gap in Ce₃Bi₄Pt₃. *Phys. Rev. B*, 42(10):6842–6845, 1990. doi: 10.1103/PhysRevB.42.6842.
- [72] A. Ishizumi, Y. Taguchi, A. Yamamoto, y Y. Kanemitsu. Luminescence properties of ZnO and Eu³⁺-doped ZnO nanorods. *Thin Solid Films*, 486:50–52 A, 2005.
- [73] Atsushi Ishizumi y Yoshihiko Kanemitsu. Structural and luminecence properties of Eu-doped ZnO nanorods fabricated by a microemulsion method. *Applied.Phys. Lett.*, 86:253106, 2005.
- [74] Shigeo Itoh, Hitoshi Toki, Yoshitaka Sato, Kiyoshi Morimoto, y Takao Kishino. The ZnGa₂O₄ phosphor for low-voltage blue cathodoluminescence. *J. Electrochem. Soc*, 138:1509, 1991.
- [75] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Jhons Wiley & Sons, Ltd, 2 ed^{ón}., 2006.

- [76] R. O. Jones y O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689, 1989.
- [77] B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review.*, 127:750, 1962.
- [78] W. Khon y L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [79] Jorge Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 1 ed^{ón}, 2006.
- [80] O. Yu. Kolesnychenko, R. de Kort, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, y H. van Kempen. Real-space imaging of an orbital Kondo resonance on the Cr(001) surface. *Nature*, 415:507, 2002.
- [81] Jun Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32:37, 1964. doi:10.1143/PTP.32.37.
- [82] J. Kossanyi, D. Kouyate, J. Pouliquen, J. C. Ronfard-Haret, y P. Valat. Photoluminescence of semiconducting zinc oxide containing rare earth ions as impurities. *Journal of Luminescence*, 46:17, 1990.
- [83] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, y C. A. Marianetti. Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory. *Rev. Mod. Phys.*, 78(3):865–951, 2006. doi:10.1103/RevModPhys.78.865.
- [84] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, y C. A. Marianetti. Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory: A spectral density functional approach. *Rev. Mod. Phys.*, 78(3):865–951, 2006. doi:10.1103/RevModPhys.78.865.
- [85] G. Kotliar y D. Vollhardt. Ab initio calculations of quasiparticle band structure in correlated systems: Lda++ approach. *Physics Today*, 57:53, 2004.
- [86] Leo Kouwenhoven y Leonid Glazman. *Revival of Kondo Effect*. *Physic World*, 14:33–38, 2001.

- [87] R. Krishna, D. Haranath, S. P. Singh, Harish Chander, A. C. Pandey, y D. Kanjilal. Synthesis and improved photoluminescence of Eu:Zno phosphor. *J. Matt. Sci*, 42:10047–10051, 2007.
- [88] V. S. Kishan Kumar, B. S. V. S. R. Acharyulu, y S. B. S. Sastry. Eu^{2+} luminescence in alkali sulphate lattices. *Journal of Materials Science*, 26:1069–1072, 1991.
- [89] J. Kuneš y W. E. Pickett. Kondo and anti-kondo coupling to local moments in eub_6 . *Phys. Rev. B*, 69(16):165111, 2004. doi:10.1103/PhysRevB.69.165111.
- [90] Hitoshi Kusama, Hideo Orita, y Hideki Sugihara. DFT investigation of the TiO_2 band shift by nitrogen-containing heterocycle adsorption and implications on dye-sensitized solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92:84, 2008.
- [91] D. C. Langreth y M. J. Mehl. Easily implmentable nonlocal exchange-correlation energy functional. *Phys. Rev. Lett*, 47:446, 1981.
- [92] P. Lecoq. The High Energy Physics Demand for a New Generation of Scintillators. *J. Lumin*, 60:948, 1994.
- [93] C. Lee, W. Yang, y R. G. Parr. Development of the colle-selvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [94] E. H. Lieb y S. Oxford. Improved lower bound in the indirect coulomb energy. *Int. J. Quantum Chem.*, 19:427, 1981.
- [95] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, y J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52(8):R5467, 1995.
- [96] Guokui Liu y Bernard Jacquie. *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*, tomo 83 de *Springer Serie in Material Science*. Springer-Verlag, 2005.

- [97] Guokui Liu y Bernard Jacquier. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer, 1 ed^{ón}., 1999.
- [98] Christoph Loschen, Javier Carrasco, Konstantin M. Neyman, y Francesc Illas. First-principles LDA+U and GGA+U study of cerium oxides: Dependence on the effective U parameter. *Phys. Rev. B*, 75(3):035115, 2007.
- [99] Diana Lutz. The quietly expanding rare-earth market. *The Industrial Physicist*, 2:28, 1996. <http://www.tipmagazine.com/tip/0996.html>.
- [100] Gerald D. Mahan. *Many-Particles Physics*. Plenum Press, New York, 2 ed^{ón}., 1993.
- [101] Laurent Maron y Odile Eisenstein. Do f electrons play a role in the lanthanide-ligand bonds? a DFT study of $Ln(NR_2)_3$; $R = H, SiH_3$. *J. Phys. Chem. A*, 104:7140, 2000.
- [102] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 1 ed^{ón}., 2004.
- [103] S. Matsika, Z. Zhang, S.R. Brozell, J.P. Blaudeau, Q. Wang, y R.M. Pitzer. Electronic structure and spectra of actinyl ions. *J. Phys. Chem.*, 105:3825, 2001.
- [104] J. Tadatsugu Minami, Takashi Yamamoto, y Toshihiro Miyata. Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 366:63, 2000.
- [105] Prasanta Mirsa. *Heavy-Fermions Systems*, tomo 2 de *Handbook of Metal Physics*. Elsevier Science, 1 ed^{ón}., 2008.
- [106] Paritosh Mohanty, Bongsoo Kim, y Jeunghye Park. Synthesis of single crystalline europium-doped ZnO nanowires. *Materials Science and Engineering B*, 138:224, 2007.
- [107] N. F Mott. Metal-Insulator Transition. *Rev. Modern. Physics*, 677:276404, 1968.

- [108] Robert S. Mulliken. *Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding*. Elsevier Publishing Company, 1 ed^{ón}., 1966. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1966/mulliken-lecture.pdf.
- [109] R.S. Mulliken. The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. II. correlation of molecular and atomic electron states. *Phys. Rev*, 32:186, 1928.
- [110] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis, y M. F. Crommie. Temperature dependence of a single kondo impurity. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7):077205, 2002. doi:10.1103/PhysRevLett.88.077205.
- [111] K. Nakamura y Particle Data Group. Review of Particle Physics. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys*, 37:075021, 2010. http://hepdata.cedar.ac.uk/1b1/2010/reviews/contents_sports.html.
- [112] G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *Journal of Chemical Physics*, 37:511, 1962.
- [113] Toshihito Ohtake, Satoshi Hijii, Noriyuki Sonoyama, y Tadayoshi Sakata. Electrochemical luminescence of n-type ZnO semiconductor electrodes doped with rare earth metals under the anodic polarization. *Applied Surface Science*, 253:1753, 2006.
- [114] Robert G. Parr y Weitao Yang. *Density-Functional Theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [115] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 3 ed^{ón}., 1960.
- [116] Linus Pauling. The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 53:1367, 1931.
- [117] T. Pauporte y T. Yoshida. Hybrid layers of ZnO/lanthanide complex with high visible luminescence. *J. Mat. Chem*, 16:4529, 2006.

- [118] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, y L. A. Boatner. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. *J. Appl. Phys*, 93:1, 2003.
- [119] John P. Perdew. Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole. *Phys. Rev. Lett*, 55:1665, 1985.
- [120] John P. Perdew y Kieron Burke. Comparison shopping for a gradient-correction density functional. *Int. J. Quant. Chem*, 57:309, 1996.
- [121] John P. Perdew, Kieron Burke, y Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett*, 77:3865, 1996.
- [122] John P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, y J. L. Balduz. Density functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett*, 49(23):1691, 1985.
- [123] John P. Perdew y Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.
- [124] P. Perdew y A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [125] W. E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 9:115, 1989.
- [126] Regino Sánchez Puche y Paul Caro. *Rare Earths*. Editorial Complutense, 1 ed^{ón}., 1998.
- [127] Harry B. Radousky. *Magnetism in heavy fermions (Series in Modern Condensed Matter Physics - Vol. 11)*. World Scientific Publishing Company, 2000.
- [128] R. Ramaneti, J. C. Lodder, y R. Jansen. Kondo effect and impurity band conduction in Co:TiO₂ magnetic semiconductor. *Phys. Rev. B*, 76(19):195207, 2007.

- [129] Rajeev Ranjan, Hasan Sadat Nabi, y Rossitza Pentcheva. Electronic structure and magnetism of eutio3 : a first-principles study. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19:406217, 2007.
- [130] F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt, G. Nicolay, y S. Hüfner. Temperature dependence of the kondo resonance and its satellites in cecu2 si2. *Phys. Rev. Lett*, 87:106401–1, 2001. doi:10.1103/PhysRevLett.87.106401.
- [131] Peter S. Riseborough. Collapse of the coherence gap in Kondo semiconductors. *Phys. Rev. B*, 68(23):235213, 2003. doi:10.1103/PhysRevB.68.235213.
- [132] R.J.Radwanski. Role of f electrons in rare-earth and uranium intermetallics-an alternative look at heavy-fermion phenomena. *Acta Physica*, 4:33, 2007.
- [133] Cees Ronda. *Luminescence: From Theory to Applications*. Wiley-vch, 2008.
- [134] Stanley R. Rotman. *Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications*. Kluwer Academic Publishers, 1 ed^{ón}., 1997.
- [135] R.T. Schumacher y W.E. Vehse. The paramagnetic susceptibility of sodium metal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(2):297–307, 1963.
- [136] Karlheinz Schwarz y Peter Blaha. Solid state calculations using wien2k. *Computational Materials Science*, 28:259, 2003.
- [137] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, y M. Levy. Generalized kohnsham schemes and the band-gap problem. *Phys. Rev. B*, 53(7):3764–3774, 1996. doi:10.1103/PhysRevB.53.3764.
- [138] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst*, A32:751–767, 1976. doi:doi:10.1107/S0567739476001551. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>.
- [139] L. E. Shea, R. K. Datta, y Jr. J. J. Brown. Low voltage cathodoluminescence of Mn²⁺-activated ZnGa₂O₄. *J. Electrochem. Soc*, 141:2198, 1994.

- [140] Q. G. Sheng y Bernard R. Cooper. Combined effect of hybridization and exchange Coulomb interaction on magnetic ordering in correlated f-electron cerium systems. *Phys. Rev. B*, 50:965, 1994.
- [141] Kenya Shimada, Kenichi Kobayashi, Takamasa Narimura, Peter Baltzer, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Toshiaki Suemitsu, Tetsuya Sasakawa, y Toshiro Takabatake. Direct observation of the Ce 4*f* states in the Kondo semiconductor CeRhAs and related compounds: A high-resolution resonant photoemission study. *Phys. Rev. B*, 66(15):155202, 2002. doi:10.1103/PhysRevB.66.155202.
- [142] Shigeo Shionoya y William H. Yen. *Phosphor Handbook (Laser & Optical Science & Technology)*. Phospor Resaerch Society, 2 ed^{ón}., 1999.
- [143] J. F. Rivas Silva, A. Flores, J.S. Durand, y N. Aquino. Ab initio analysis of some fluoride and oxide structures doped with Pr and Yb. *Int. Journal of Quantum Chem*, 97:815, 2004.
- [144] David J. Singh y Nordström. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Springer, 2 ed^{ón}., 2006.
- [145] J. C. Slater. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, 51(10):846–851, 1937. doi:10.1103/PhysRev.51.846.
- [146] J.C. Slater. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev*, 34:1293, 1929.
- [147] J.C. Slater. Energy Band Calculations by Augmented Plane Wave Method. *Advances in Quantum Chemistry*, 1:35, 1964.
- [148] Jenó Solyom. *Fundamentals of the Physics of Solids: Structure and Dynamics*, tomo 1. Springer, 2000.
- [149] J. García Solé, L. E. Bausá, y D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Jhon Wiley and Sons, Ltd, 1 ed^{ón}., 2005.
- [150] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, y M. J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem*, 98:11623–11627, 1994.

- [151] W. J. Stevens, H. Basch, y M. Krauss. Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis-sets for the 1st-row and 2nd-row atoms. *J. Chem. Phys.*, 81:6026, 1984.
- [152] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, y P. G. Jasien. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis-sets for the 3rd-row, 4th-row, and 5th-row atoms. *Can. J. Chem.*, 70:612, 1992.
- [153] G. R. Stewart. Non-fermi-liquid behavior in d- and f-electron metals. *Rev. Mod. Phys.*, 73:797, 2001.
- [154] P. S. Svendsen y U. von Barth. Gradient expansion of the exchange energy form second-order density response theory. *Phys. Rev. B*, 54:17402, 1996.
- [155] Attila Szabo y Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1 ed^{ón}., 1996.
- [156] Murat Taş y Mehmet Tomak. Spin-correlation effects in a one-dimensional electron gas. *Phys. Rev. B*, 70(23):235305, 2004. doi:10.1103/PhysRevB.70.235305.
- [157] Lianhua Tian, Byung-Yong Yu, Chong-Hong Pyun, Hong Lee Park, y Sun il Mho. New red phosphors BaZr(BO₃)₂ and SrAl₂B₂O₇ doped with Eu⁺³ for PDP applications. *Solid State Communications*, 129:43, 2004.
- [158] U. von Barth y L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case:i. *J. Phys. C*, 5:1629, 1972.
- [159] S. J. Vosko, L. Wilk, y M.Nusiar. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58:1200, 1980.
- [160] P. Wachter, K. A. Gschneidner, y L. Eyring. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, tomo 2. Elesvier Science Publisher, 1 ed^{ón}., 1979.
- [161] E. P. Wigner. On the interaction of electrons in metals. *Phys. Rev*, 46:1002, 1934.

-
- [162] E. P. Wigner. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Faraday. Soc.*, 34:678, 1938. F. Seitz and D. Turnbull and H. Ehrenreich.
- [163] Brian G. Wybourne. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Wiley and Sons, NY, 1965.
- [164] Ralph Wyckoff. *Crystal Structures vol.1*. Robert E. Krieger Pub. Co., 2 ed^{ón}., 1986.
- [165] Lixin Yu y Hai Liu. The progress of photoluminescent properties of rare-earth-ions-doped phosphate one-dimensional nanocrystals. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 2010. doi:10.1155/2010/461309. <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2010/461309>.
- [166] Nouredine Zettili. *Quantum Mechanics Concepts and Applications*. Wiley, 1 ed^{ón}., 2001.
- [167] Y. Zhang y W. Yang. Comment on "generalized gradient approximation made simple". *Phys. Rev. Lett*, 80:890, 1998.

Kondo-Like Resonance in ZnO:Eu

A. BLANCA-ROMERO,¹ M. BERRONDO,² J. F. RIVAS-SILVA³

¹*Departamento de Física Teórica, Instituto de Física, UNAM, México, D.F.*

²*Department of Physics and Astronomy, Brigham Young University, Provo, UT 84602*

³*Instituto de Física, BUAP, Puebla, México*

Received 28 August 2009; accepted 12 February 2010

Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

DOI 10.1002/qua.22660

ABSTRACT: Doping ZnO with Eu results in the hybridization of the *f* atomic orbitals of the Eu with the bands of the host material. The strongest interaction turns out to be with the oxygen *s-p* band. This hybridization manifests itself as a Kondo-like resonance, namely, the appearance of a narrow resonant *f* band close to the Fermi level. Our aim in the present work is to calculate the electronic structure of ZnO:Eu in which the lanthanide ion replaces one of the Zn ions inducing a geometric relaxation on the system. We have used two reliable crystal electronic structure codes for our calculation. The program WIEN2k [Blaha, P., et al. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001] allows us to include the effects of the *f* the GGA+*U* model (generalized gradient approximation plus *U*) for the relaxed configuration. On the other hand, the program CRYSTAL06 [<http://www.crystal.unito.it/>] allows us to monitor the charge of the Eu ion using a judicious mix of the Hartree-Fock nonlocal exchange term with the density functional exchange-correlation potential. Results are presented for the density of states (both the total and the partial contribution from the *f* electrons), as well as maps of the spin density around the Eu ion, both clearly showing the presence of the resonant *f* bands. © 2010 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 00: 000–000, 2010

Key words: Kondo resonance; *f* electrons; Eu impurity

1. Introduction

The optical properties of lanthanides, particularly its photoluminescence, are of practical interest in a broad range of applications such as the detection of radiation in experimental devices in high energy physics labs [3], household devices activated by control remote, high-temperature

superconductors [4], and medical instrumentation where detection is an essential feature [5]. In this context, the growth of interest in the design of new materials capable of achieving an optimal performance, requires a solid theoretical knowledge of the physics and chemistry of these compounds [6].

Heavy fermion systems are compounds containing rare-earths or actinides where the electronic correlation becomes very important and where the *f*-states are not entirely localized [7]. In turn, their thermal energy plays an important role regarding their local behavior. The particular case of a magnetic impurity within a metal [8] produces a hybridization

Correspondence to: A. Blanca-Romero; e-mail: startunam@yahoo.co.uk

Contract grant sponsor: CONACYT, PROMEP-SEP, ICyTDF.

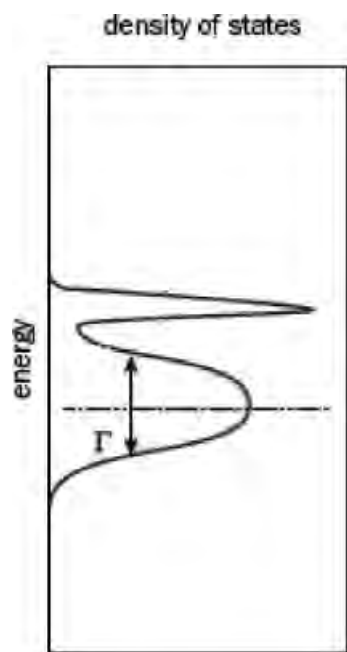


FIGURE 1. Appearance of an extra resonance at the Fermi energy in the DOS [4]. Here Γ is the impurity's resonance width.

between the f orbitals of the impurity and the p, d orbitals of the atoms in the host material, and thus inducing a resonance effect known as the Kondo resonance. This unusual resonance is generated by exchange processes between localized electrons and the free-electron states. A characteristic of the Kondo state is its "always on resonance" feature given that it is anchored to the Fermi energy. Even if the system starts with a very different energy, the Kondo effect will succeed in altering its energy so that it always appears on resonance [4].

Figure 1 shows a generic representation of the density of states (DOS) obtained for the Kondo resonance in a typical system. Some of the states appear at the Fermi energy due to the specific interactions inherent in this many-body system. It is these states that form the Kondo resonance [4].

In the present work, we consider the case of a doped semiconductor rather than a metal. The oxide ZnO is a semiconductor and will be taken as the host material with Eu ions as impurities. Both oxidation states of the impurity ion, Eu^{2+} and Eu^{3+} , will be considered. The analogy between metals and oxides with defects is not entirely appropriate. In the case of insulator oxides, the electronic structure is localized around the ions, whereas in the case of lanthanide pure metals, most of the relevant electrons are delocalized and the heavy electrons are associated to

the defect. However, in the semiconductor case, the charge carriers are held responsible for the conduction, effectively replacing the metal's free electrons role. This allows for mixed-valent Kondo semiconductors such as SmB_6 [9] or Ce based heavy fermion semiconductors [10]. Doped semiconducting oxides appear as an intermediate case. For instance, the $\text{Co}:\text{TiO}_2$ magnetic semiconductor presents a clear signature of Kondo effect in electrical transport data [11]. For our case, ZnO is a semiconducting oxide where the Eu impurity seems to play a role similar to the defect in the metal.

Deciding on the appropriate method to study the energy gap, the density of states, and especially the resonant f band for ZnO:Eu is a difficult question. Whereas density functional methods usually underestimate the band gap, the inclusion of non-local exchange tends to overestimate it. On the other hand, the presence of occupied f orbitals from the Eu impurity calls for a strong correlation correction term such as Hubbard's U term [12], as it appears in the LDA+ U (or the GGA+ U) method [1, 13–15]. Another important feature in this case is the fact that the Eu ion may have both (formal) charges of +2 and +3. We hence opted for the use of two different well-known solid state codes to perform the electronic structure calculations for ZnO:Eu presented in this work. Section 2 includes results obtained with the WIEN2k-(FP)LAPW (full-potential linearized augmented plane-waves) [1] code whereas Section 3 refers to the CRYSTAL06 [2] code calculations. The latter code solves the Hartree-Fock (HF) and the density functional theory (DFT) Kohn-Sham equations in k -space—in one, two, or three dimensions—using a linear combination of atomic orbitals (LCAO). A qualitative agreement between the results from the two codes, in the region where a comparison is meaningful, reinforces our choice.

The main reason to use CRYSTAL06 is that it is possible to remove electrons in the input data in order to alter the neutrality inside the supercell [2, 16]. This feature is very important in the case of rare earths given their multiplicity of ionic charges. In the case at hand, we are targeting the Eu ion charge. The +2 charge gives rise to a neutral cell but the +3 charge requires an additional uniform charged background of opposite sign to neutralize the supercell [16]. As it has already been shown in the case of Ce oxides [17–19] that the use of hybrid functionals improves the description of strongly correlated oxides. In all these cases, a narrow f band appears in the vicinity of the Fermi level. Density functionals include a spurious self-interaction that may be partially corrected by mixing a Hartree-Fock nonlocal exchange term. The specific way in which

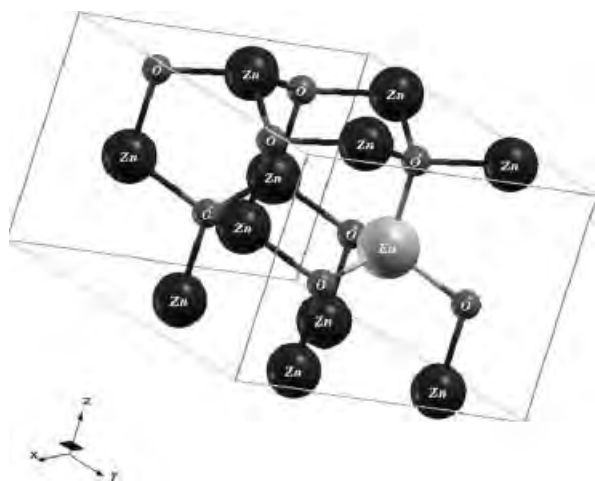


FIGURE 2. Supercell of the system.

we have chosen the amount of mixing in CRYSTAL06 is by looking at the behavior of the gap energy versus the amount of exact exchange added to the DFT potential, and we are able to obtain results that fit the experiments on nanorods for this particular material [20].

On the other hand, WIEN2k-(FP)LAPW allows us to perform DFT electronic structure calculations of solids based on the full-potential linearized augmented plane-wave (LAPW + local orbitals) method. The results are presented plotting the density of states of the system. The main attractive feature of this code is that it is able to introduce corrections that take into account the high correlation or localization of the f electrons through the so called LDA+ U method [12–15], or more appropriately GGA+ U model in our case [1].

2. Eu²⁺ Using WIEN2k

The cell parameters of ZnO [21] are used to construct the unit cell for the pure semiconductor. To add the impurity a supercell of ZnO is set up replacing a Zn with an Eu ion with charge +2. This supercell contains 7 Zn atoms and 8 O atoms per Eu atom as illustrated in Figure 2. Strictly speaking this would represent an alloy and not an isolated defect. A larger supercell would indeed give a better representation but would take too much computing time.

To allow for the relaxation of the lattice when the impurity is introduced in the supercell we first optimize the geometry. The supercell is expanded following a “breathing mode” about the Eu ion, i.e., the first 4 neighboring O atoms are moved away

TABLE I
Supercell structure.

Bravais lattice	Hexagonal (spatial group: P-1).		
Lattice parameters	a (Å)	b (Å)	c (Å)
	6.49854	6.49854	5.20544
Angles	α	β	γ
	90°	90°	120°
No. of atoms	Zn	O	Eu
	7	8	1

from the Eu by the same amount δ , given as a fraction of the cell parameter, whereas the impurity and the other atoms remain fixed. There are eight fractional values of δ , multiples of 0.012. Table I shows the specific features of the adopted supercell.

2.1. WIEN2K CALCULATIONS

The input for the structure calculation in WIEN2k requires a few parameters specified in Table II.

In the case of heavy fermion materials DFT calculations are not accurate enough and the inclusion of the electron correlation is necessary. This is achieved by adding a correlation energy term explicitly, the U term in the GGA+ U model. We plot the energy as a function of the breathing fractional parameter δ for different values of the correlation parameter U [22]. We display the resulting curves in Figure 3 for $U = 0$ (no correlation added), $U = 0.2$ Ry. and $U = 0.4$ Ry. For the three cases, the minimum energy is found around $\delta = 0.048 a$.

The calculated densities of f states are presented in Figures (4–7). The first 3 figures in this series correspond to the three different values of the correlation

TABLE II
WIEN2k parameters.

MFT (Division of the space between spheres and an interstitial zone.)	(Zn, 1.77), (O, 1.57), and (Eu, 1.77).
Number of k points	100
Functional	GGA (Generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof 96) with an energy separation between the valence and core states of -7 Ry.

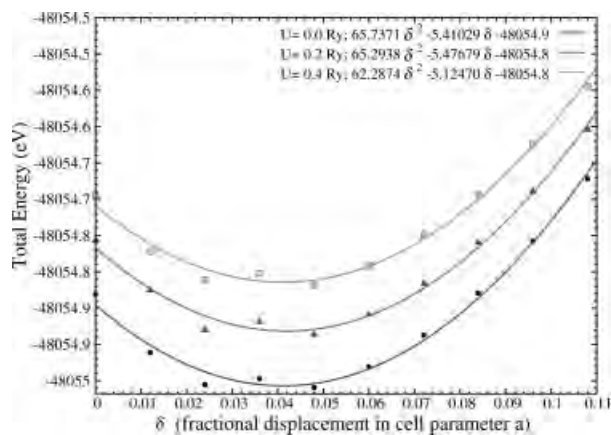


FIGURE 3. Total energy of the system versus oxygen atom displacement. We interpolated the calculated points with a quadratic equation to estimate the minimum for each curve.

parameter U . Each one of them includes the density of f states for the different geometries plotted in Figure 3. We can observe that as the magnitude of U increases the f states close to the Fermi energy are split into two. Most of the density falls back into the valence band moving away from the conduction band. The existence of a very narrow band on top of the Fermi energy is also evident, exposing the presence of the Kondo resonance.

In some cases, it is difficult to notice the resonance because the valence band dominates and tends to hide it (see Fig. 4). It can be visualized once $U \neq 0$ “pushes” the valence band to the left

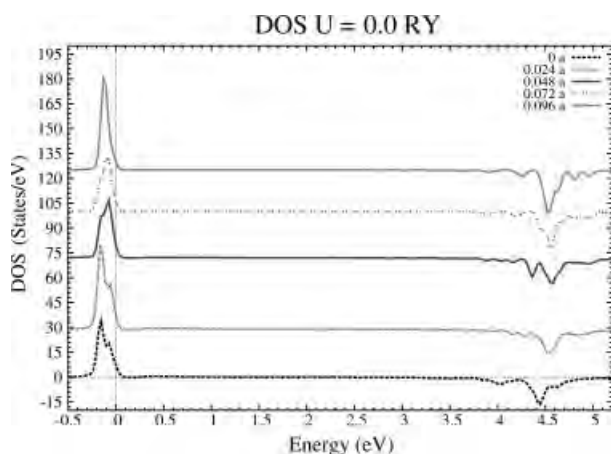


FIGURE 4. f DOS for $U = 0$ Ry with different values of δ ; α states are plotted above and β states below the level line.

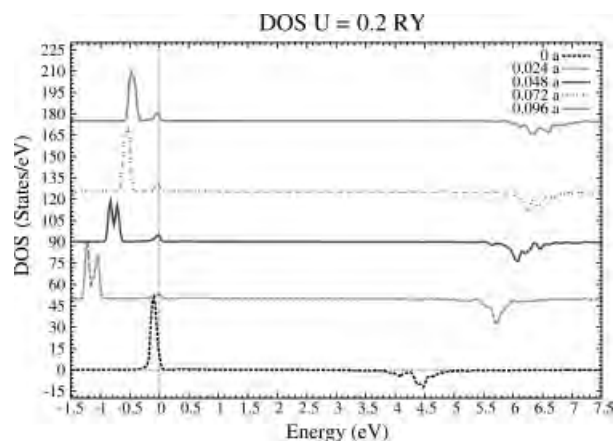


FIGURE 5. f DOS for $U = 0.2$ Ry for different values of δ ; α states are plotted above and β states below the level line.

of the Fermi level as in Figures 5 and 6. The splitting of the f bands is also shown, together with the resonance peak in the Fermi level. From these plots, we can conclude that the displacement of the oxygen neighbor away from the Eu ion does not alter the presence of the Kondo resonance, at least within the calculated U values. This seems to contradict the hybridization-based resonance assumption where the effect depends on the nonvanishing overlap between the f orbitals and their neighbors as is apparent in the Anderson model. Because of the fact that the ion is working with $+2$ valence, and there are 7 f electrons at least one of them will be borderline between being localized or itinerant, thus generating

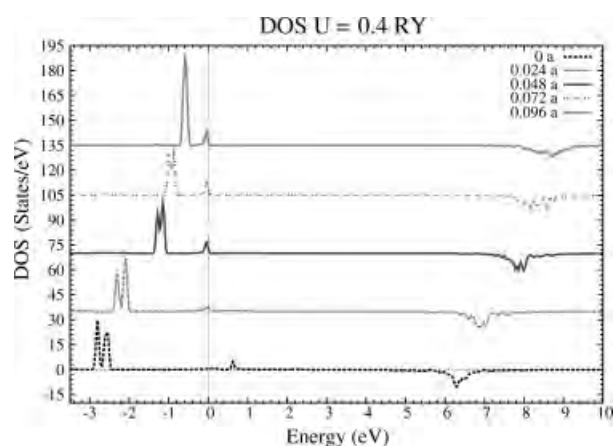


FIGURE 6. f DOS for $U = 0.4$ Ry for different values of δ ; α states are plotted above and β states below the level line.

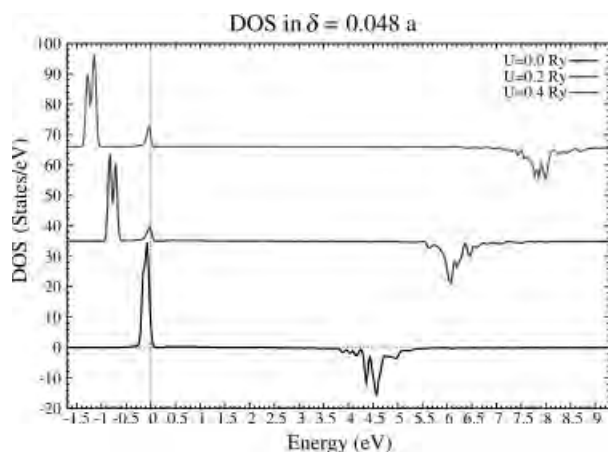


FIGURE 7. f DOS at the equilibrium position in $\delta = 0.048 a$. The α states are plotted above and β states below the level line.

the resonance in the same site independently of the value of U . Furthermore, the correlation term does not seem to affect the geometrical structure of the system as shown in the energy curves in Figure 3.

To understand the local effect of the spin in the doped material, we obtained the density spin map around the Eu impurity including some of the neighboring atoms. As expected, we observe that the closest oxygens from the Eu have a larger spin density than the more distant ones. Figures 8 and 9 exhibit the spin density contour map for $\delta = 0.048 a$ and with $U = 0, 0.4$ Ry.

In all the WIEN2k calculations presented above, using the supercell shown in Figure 2 for the ZnO:Eu

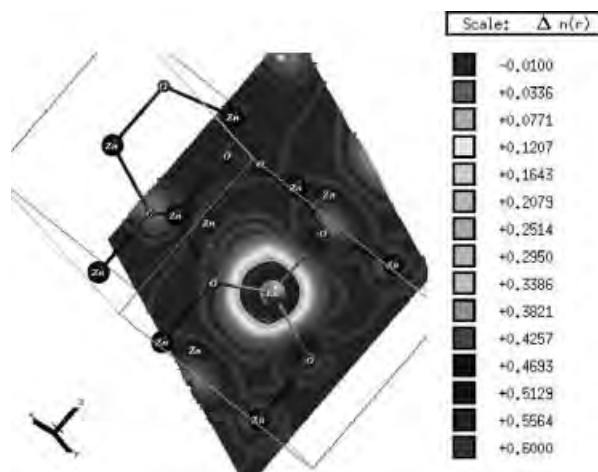


FIGURE 8. f spin density for $\delta = 0.048a$ and $U = 0$.

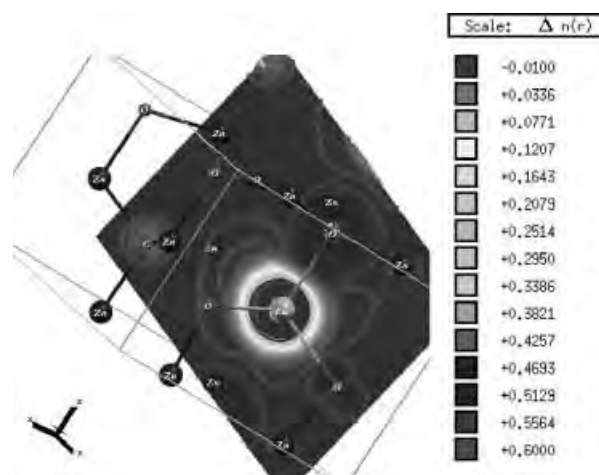


FIGURE 9. f spin density for $\delta = 0.048 a$ and $U = 0.4$ Ry.

system, the formal charge for the ion is $+2$; coinciding with the charge of the replaced Zn^{2+} ion. However, we want to point out that the atmospheric oxygen present when synthesizing the material oxidizes the Eu ion resulting in a $+3$ formal charge. The WIEN2k¹ code does not easily handle the additional charge altering the neutrality of the unit cell. For this reason, we decided to repeat the electronic structure calculations using CRYSTAL06 [2]. This code includes an option to add extra charge to the cell [16]. Thus, the problem of comparing both cases Eu^{2+} and Eu^{3+} can be addressed keeping the overall neutrality of the system.

3. Eu^{2+} and Eu^{3+} Using CRYSTAL06

The calculations using CRYSTAL06 include the valence electrons and a pseudopotential to mimic the effect of the core electrons. We used the CEP-121 [23–25] atomic basis and pseudopotentials [25] calibrating the basis exponents with the band gap for the pure semiconductor (experimental value ~ 3.2 – 3.43 eV [26]), as are shown in Tables III–V. The expected spin Mulliken charge for f levels of the Eu ion are found namely f^7 for Eu^{2+} ground state and f^6 or f^4 for Eu^{3+} . To make the comparison, we first calculated the DOS for the Eu^{2+} case, as shown in Figure 10. It is well known that DFT gives a systematic error for the band gap of semiconductors.

¹In the WIEN2k website, there is a FAQ section indicating how to proceed in the case of a charged cell, but it does not specify exactly how to manage the extra charges.

TABLE III
Zn basis expressed in CRYSTAL06 notation.

Exponent	Coefficient	
Orbital sp		
Number of electrons: 8		
0.113500000D+03	-0.4279998467D-02	-0.7428997139D-02
0.830800000D+01	-0.8202317063D+00	-0.4326048334D+00
0.633200000D+01	0.4250058478D+00	0.7234507214D+00
0.214600000D+01	0.1198076571D+01	0.7272167199D+00
0.290600000D+01	-0.8235603972D-01	-0.2300100137D-01
0.811600000D+00	0.100000000D+01	0.100000000D+01
Orbital sp		
Number of electrons: 2		
0.35	0.100000000D+01	0.100000000D+01
Orbital D		
Number of electrons: 10		
0.659900000D+02	0.2765301003D-01	
0.198100000D+02	0.1587940576D+00	
0.694500000D+01	0.4209711527D+00	
0.254300000D+01	0.5852772124D+00	
0.916500000D+00	0.100000000D+01	
0.326400000D+00	0.100000000D+01	

In the Zn case, the original CEP-121[23–25] SP basis functions are contracted to 4,2,1, and 1 Gaussian orbitals. In our case, we used two Gaussian orbitals contracted to 6 and 1 basis. Following a standard CRYSTAL06 rule, diffused orbitals with exponents less than 0.6 in magnitude were avoided. The 3 D orbitals were contracted to one without numerical changes.

Hartree Fock approximation overestimates the band gap (sometimes as much as 100%), whereas DFT underestimates it (50% or more). To overcome this problem, we selected a hybrid DFT calculation looking for a good mix of exact exchange potential and DFT-Becke3LYP potential, finally choosing a value of 15%.

The exchange term in the CRYSTAL06 calculations produces a similar effect to the U term in

WIEN2k in terms of the f electrons interactions with the crystal. In many model Hamiltonians (such as the Anderson model), both effects are lumped into a single parametrized interaction [27]. Thus, the inclusion of the exchange term is advantageous in the case of correlated electrons.

The same supercell shown in Figure 2 is used in CRYSTAL06. The total energy curves are obtained for the +2 and +3 cases considering again a

TABLE IV
O basis expressed in CRYSTAL06 notation.

Exponent	Coefficient	
Orbital sp		
Number of electrons: 6		
0.851900000D+01	0.100000000D+01	0.100000000D+01
0.207300000D+01	0.8286	0.34969
0.647100000D+00	0.74325	0.48093
Orbital sp		
Number of electrons: 0		
0.110000000D+00	0.100000000D+01	0.100000000D+01

In the O case, the original CEP-121 3 SP basis functions are contracted to 1,2, and 1 Gaussian orbitals. In our case, we used two orbitals contracted to 3 and 1 basis. A value of -0.11 was given to the last orbital to allow for a larger diffusivity.

TABLE V
Eu basis expressed in CRYSTAL06 notation.

Exponent	Coefficient	
Orbital sp		
Number of electrons: 8		
0.142200000D+02	-0.900550000D-02	-0.261021000D-01
0.323700000D+01	0.842326900D+00	0.578079300D+00
0.234400000D+01	-0.180808260D+01	-0.154034650D+01
Orbital sp		
Number of electrons: 2		
0.904700000D+00	0.100000000D+01	0.100000000D+01
0.348600000D+00	0.100000000D+01	0.100000000D+01
0.1	0.100000000D+01	0.100000000D+01
Orbital D		
Number of electrons: 6 (to start the calculation.)		
0.815400000D+00	0.328082400D+00	
0.544000000D+00	0.717118800D+00	
Orbital F		
Number of electrons: 0 (to start the calculation.)		
0.839000000D+02	0.139652000D-01	
0.306600000D+02	0.943945000D-01	
0.131700000D+02	0.249205800D+00	
0.574500000D+01	0.423823300D+00	
0.258800000D+01	0.458910200D+00	
Orbital F		
Number of electrons: 0 (to start the calculation.)		
0.113400000D+01	0.755004700D+00	
0.447200000D+00	0.336061500D+00	

In the Eu case, the first original CEP-121 basis SP orbital is used without changes. The following three SP orbitals having one Gaussian orbital each were changed to a single orbital avoiding exponents less than 0.1 in magnitude. Meanwhile, the original D orbitals contracted to 2 and 1 Gaussian orbitals respectively were changed to a single orbital with 2 basis functions. One of the D orbitals has an exponent larger than the original basis to help the expected localization of the corresponding F orbitals. Finally, the original F orbitals were used without changes.

breathing mode for the displacements of the 4 neighboring oxygens, see Figures 11 and 12. The optimized distance is similar in both cases, close to 0.1 fractional parameter distance. The Mulliken charge of the ion is depicted on the graphics for each value of the displacement. For the formal +2 charge case, the Mulliken charge varies from 1.6 to 1.7. However, for the +3 formal charge case, the Mulliken charge is closer to +2 for the zero displacement case and increases to 2.52 at the minimum. The explanation of this effect is obtained looking at the partial DOS of the compound.

Figure 13 shows the Zn, the O, and the total DOS for the +3 case, whereas Figure 14 shows some of the partial f DOS of the lanthanide. Note that no resonance peak is observed close to the Fermi level, the f

levels appearing behind that level or inside the conduction zone. Scanning the hybridization percentage of the DFT potential from 0 to 15, the peak appearing at 0 moves to the right of the Fermi level. The non-local exchange potential from the HF contribution appears to force the resonant f level into the conduction zone as an unoccupied band. This gives the required +3 total charge as well as the f^6 spin state for the Eu ion. To understand some of the details of the charge distribution around the Eu ion, Figure 15 shows its contours for the $f \alpha$ state for both +2 and +3 cases, for $\delta = 0.0, 0.06$ and 0.09 . The +2 case is shown on the left and the +3 on the right. At $\delta = 0.0$, both cases present a concentrated charge at the Eu ion, with some typical f islands around as well as some contribution from Zn and O atoms.

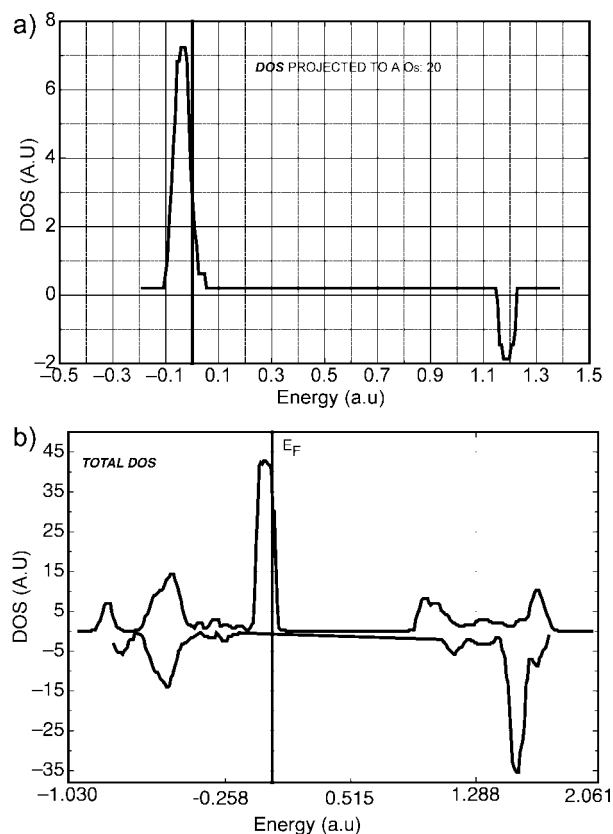


FIGURE 10. (a) f states DOS of Eu^{2+} in $\text{ZnO}:\text{Eu}^{2+}$. (b) Total DOS of $\text{ZnO}:\text{Eu}^{2+}$. The resonance in (b) appears on top of the Fermi energy and (a) shows that it is formed mostly by f levels from the Eu; α states are plotted above and β states below the level line.

For $\delta = 0.06$, the +3 case shows more separation of the islands as compared with the +2 case. For $\delta = 0.09$, we notice that the +3 case spreads charge onto the O region confirming the hybridization process. The separation of the total charge of the f level into two parts, one affected by the neighboring atoms and the other almost independent, is similar to the coordination effects on some ions by their surroundings such as the actinyl complexes studied by Matsika et al. [28].

The calculations made with CRYSTAL06 allow us to obtain the first optical absorption of the system theoretically. This corresponds to the observed ${}^7F \rightarrow {}^5D$ transition. The difference between the f^6 and f^4 states energy curves has been obtained assuming a vertical transition and using the 15% mixture of exchange and DFT potentials. A calculated value of ~ 2.5 eV results, compared with an experimental one of ~ 2.6 – 3.1 eV.

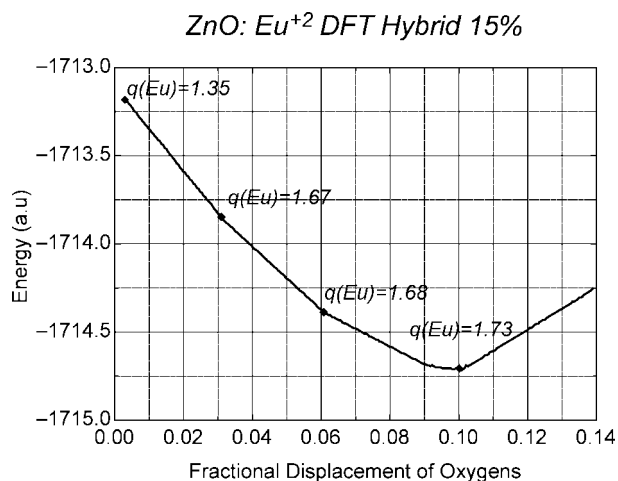


FIGURE 11. Energy versus displacement $\text{ZnO}:\text{Eu}^{2+}$.

4. Discussion and Conclusions

The results presented in this work show how it is possible to make theoretical calculations for the electronic and optical properties of new and interesting materials, many of which have been studied in nanotechnology applications, such as $\text{ZnO}:\text{Eu}$. To obtain a coherent picture, different theoretical schemes, and approximations had to be involved simultaneously. In the present case, the muffin tin potential of WIEN2k and the LCAO method of CRYSTAL06 gives us complementary pictures. Both schemes provide information with conclusive evidence, especially where both pictures coincide, such as in the case of the DOS plots for the $\text{ZnO}:\text{Eu}^{2+}$.

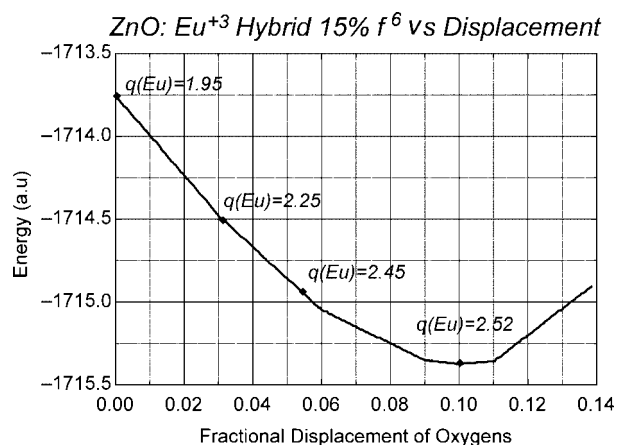


FIGURE 12. Energy versus displacement $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$.

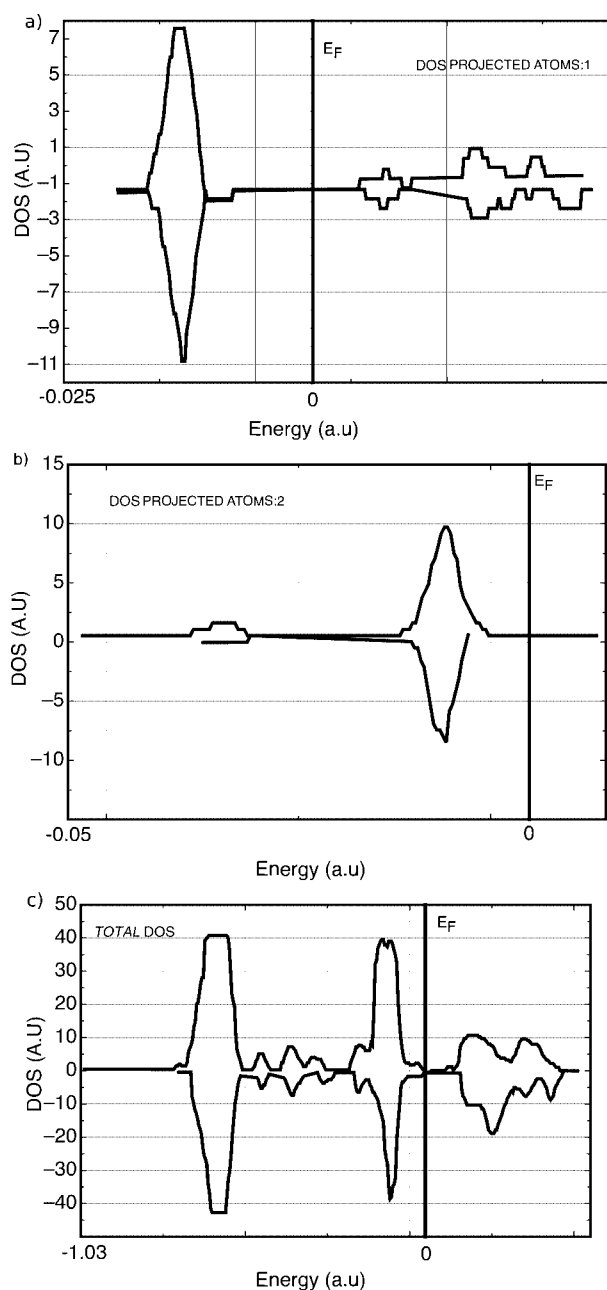


FIGURE 13. (a) The total DOS of the Zn^{2+} in ZnO:Eu^{3+} . (b) The total DOS of the Oxygen in ZnO:Eu^{3+} . (c) The total DOS of the crystal ZnO:Eu^{3+} . These DOS show that the O and Zn states do not have contributions in the Fermi energy zone; α states are plotted above and β states below the level line.

For some other features, the information is complementary as in the case of the ZnO:Eu^{3+} compound where the versatility of the CRYSTAL06 code allowed us to handle the additional charge in the unit cell.

In spite of the fact that both codes have a DFT theoretical background, each one has different features. As we have already mentioned, the GGA+U used in WIEN2k takes into account the correlation

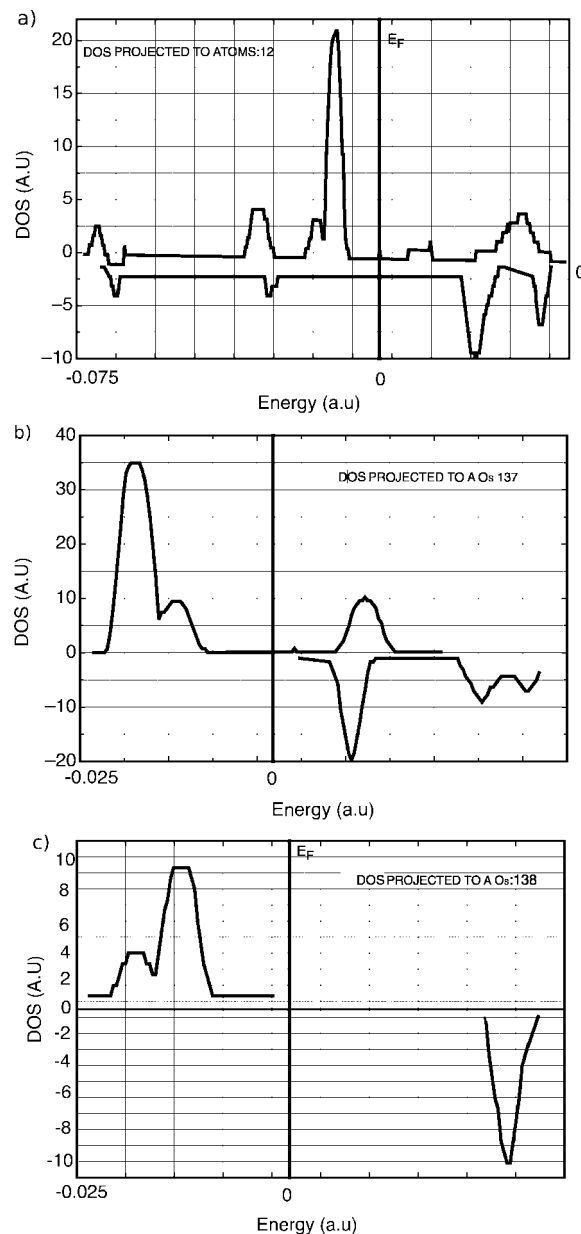


FIGURE 14. (a) Total f DOS for Eu^{2+} in ZnO:Eu^{3+} . (b) DOS for the f orbital number 137 in ZnO:Eu^{3+} . (c) DOS for the f orbital number 138 in ZnO:Eu^{3+} . In (b), the resonance appears in the conduction zone corresponding to one α orbital. In (c), it does not appear. Here the resonance corresponding to an unoccupied state related to the f electronic configuration; α states are plotted above and β states below the level line.

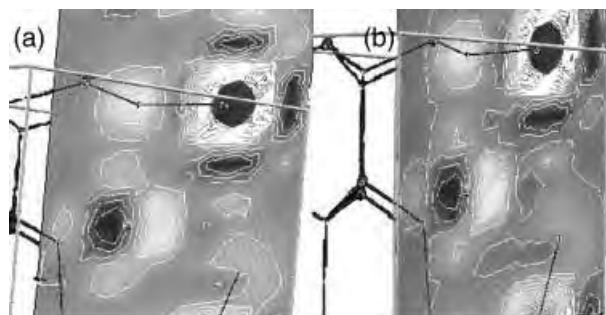


FIGURE 15. Charge contour maps of α -spin with $\delta = 0.09$ almost at the minimum of energy: (a) Eu^{+2} , (b) Eu^{+3} . Here the darkest zone belongs to the Eu atom.

effects on the f levels through the additional U term, whereas the CRYSTAL06 code resorts to a hybrid DFT potential, both giving similar results for the $+2$ case. A way to understand this is by looking at the detailed methodologies in both schemes. The GGA+ U approximation does not just add a Hubbard's U term to the DFT model, but it also adds a correction to eliminate the spurious self-interaction of the system [13]. The effect of this correction is equivalent to that of the hybrid potential in CRYSTAL06 where we mix the DFT potential with the exact exchange term. We must conclude that the specific value of Hubbard's U term per se is not as important for our impurity case. Its main effect instead is to correct the self-interaction, at least with respect to the position of the resonance in the DOS. Specific details of different strong correlation effects would require a deeper study such as dynamical mean field theory (DMFT) [29].

With regard to the Kondo resonance, it appears in all of the geometries considered in this work for the Eu^{+2} case. However, in the Eu^{+3} the resonance is not present.

Finally, we would like to conclude that having stronger computational tools will allow us to consider more complex problems associated with impurities of lanthanides in materials, and consider the effect of the dopants giving rise to the particular optical properties.

ACKNOWLEDGMENTS

Computer time was provided by DGSCA-CU UNAM and IFUNAM through the supercomputers Kanbalam and Ollin, respectively. Also we thank the Department of Physics and Astronomy of Brigham Young University for its hospitality extended to J. F. Rivas-Silva and A. Blanca-Romero.

Also to CONACYT, ICyTDF and Dr. José Manuel Hernandez-Alcantara for his support in this project.

References

1. Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
2. <http://www.crystal.unito.it/>.
3. Lecoq, P. *J Lumin* 1994, 60, 948.
4. Kouwenhoven, L.; Glazman, L. *Phys World* 2001, 14, 33.
5. Cherry, S. R. *Nucl Instr Meth Phys Res A* 1994, 348, 577.
6. Rivas Silva, J. F.; Flores, A.; Durand, J.; Aquino, N. *Int J Quantum Chem* 2004, 97, 815.
7. Harrison, W. A. *Elementary Electron Structure*, 1st ed, World Scientific, 1999.
8. Mahan, G. D. *Many-Particles Physics*; 2nd ed.; Plenum Press: New York, 1993.
9. Riseborough, P. S. *Phys Rev B* 2003, 68, 235213.
10. Shiina, Y.; Shimada, D.; Mottate, A.; Ohayagi, Y.; Tsuda, N. *J Phys Soc Jpn* 1995, 64, 2577.
11. Ramaneti, R.; Lodder, J. C.; Jansen, R. *Phys Rev B* 2007, 76, 195207.
12. Anisimov, V. I.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. *Phys Rev B* 1991, 44, 943.
13. Anisimova, V.; Aryasetiawan, F.; Lichtenstein, A. *J Phys: Condens Matter* 1997, 9, 767.
14. Anisimov, V. I.; Solovyev, I. V.; Korotin, M. A.; Czyżyk, M. T.; Sawatzky, G. A. *Phys Rev B* 1993, 48, 16929.
15. Liechtenstein, A. I.; Anisimov, V. I.; Zaanen, J. *Phys Rev B* 1995, 52, 5467.
16. Dovesi, R.; Orlando, R. *Phys Trans* 1994, 52, 151.
17. Hay, P. J.; Martin, R. L.; Uddin, J.; Scuseria, G. E. *J Chem Phys* 2006, 125, 034712.
18. Da Silva, J. L. F.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Sauer, J. *Phys Rev B* 2007, 75, 045121.
19. Loschen, C.; Carrasco, J.; Neyman, K. M.; Illas, F. *Phys Rev B* 2007, 75, 035115.
20. Ishizumi, A.; Kanemitsu, Y. *Appl Phys Lett* 2005, 86, 253106.
21. Wyckoff, R. W. G. *Crystal structures*, Vol. 1; 2nd ed.; Interscience Publishers: New York, London, Sydney, 1963; p 467.
22. Cox, B. N.; Llord, P. *J Phys F* 1975, 5, L197.
23. Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. *J Chem Phys* 1984, 81, 6026.
24. Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can J Chem* 1992, 70, 612.
25. Cundari, T. R.; Stevens, W. *J Chem Phys* 1993, 98, 5555.
26. <http://people.sabanciuniv.edu/~m-gulgun/KeyEngMat2004ZnO.pdf>.
27. Sheng, Q. G.; Cooper, B. R. *Phys Rev B* 1994, 50, 965.
28. Matsika, S.; Zhang, Z.; Brozell, S.; Blaudeau, J.; Wang, Q.; Pitzer, R. *J Phys Chem* 2001, 105, 3825.
29. Georges, A.; Kotliar, G.; Krauth, W.; Rozenberg, M. J. *Rev Mod Phys* 1996, 68, 13.

Structure Study of ZnO:Eu with the Supercell Method

A. Blanca-Romero^{1,a}, A. Flores-Riveros^{2,b} and J.F. Rivas-Silva^{2,c}

¹ Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
Circuito de la Investigación Científica s/n C.P. 04510, México, D.F. México

² Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
C.P. 72570, Puebla, Puebla. México

^aabl@fisica.unam.mx, ^bflores@sirio.ifuap.buap.mx, ^cjfrivas@sirio.ifuap.buap.mx

Received: June 18, 2008; revised: October 1, 2009; accepted: December 23, 2009

keywords: Lanthanides, Correlated Materials, supercell Method

Abstract. One of the interests on the study of doped materials with rare earths in their bulk or nanoscale size is owing to the enhancement of the intensity of light in their photoluminescence when a lanthanide exists in a receptor material, as *ZnO* in our case. Until now, one of the most useful theories for calculations of electronic properties in molecular and solid state systems is the *Density Functional Theory (DFT)*, which is not capable to manage well the presence of high localized electrons, as in lanthanide compounds in general and the doped case in particular. We propose to study these materials with super cell model using some correction to the standard calculations. For this goal, we employ the *WIEN2k* [1] code using the *LDA+U* approximation to take into account the strong correlation of the f electrons coming from the lanthanide. We emphasise the study of deformation due to the presence of Eu ion in the structure of host material, optimizing the position of neighboring Oxygen atoms. This deformation has been related to Kondo Resonance [2] appearing around the Fermi Energy of the compound, due to hybridization [3] among the f electrons from rare earth and neighboring oxygen levels.

Introduction

There exists a great motivation for study of materials with lanthanide impurities which permits the development of different applications due to the phenomena related to the presence of their f electrons. We can mention the cases of YAG lasers and different luminescent material used in detection of radiation, the materials used as detectors in *Positron Emission Tomography (PET)*, the cold fluorescent cathodes of Neon, electroluminescent display used in the flat panels [4], etc. In general, any material containing lanthanides can show special phenomena like Mott transition [5], Kondo effect [6], some special transition as *Ce* metal [7], etc., all of them are known as heavy Fermion processes in literature. Our principal motivation in this work is to start our research in this particular bulk system (*ZnO:Eu*) which could give us a clue for analysing the same compound in a nanometric scale in future. For the theoretical study of doped materials with lanthanide as substitutional impurity, we use different models of supercell which could approach to the qualitative description that emulates an actually doped system, making feasible the study of the first optical transition at least.

An important feature to be handled in this problem is the system relaxation appearing when an impurity becomes part of the system, giving rise to a change in the structure of material in order to get a stable state. As a first approximation to this task, we move one of the neighbouring oxygen atoms, the number five as is shown in Fig.2, to analyse the response of the system to reach a minimum energy, mimicking the relaxation provoked by inclusion of ion inside the host material. Of course, this relaxation should take into account all the neighboring atoms, but we proceed as mentioned due to technical and computing limitations. Under this procedure we try to get some evidence about the importance of hybridization among orbitals from oxygens and impurity which gives rise to a phenomenon as the Kondo Resonance.

The high localization of lanthanide impurity f levels inside a metallic solid leads to the Kondo effect that appears as a minimum characteristic in the temperature dependence of electrical resistivity in systems with magnetic impurities having $3d$ or $4f$ elements. Closely related to the involved scattering processes of electron conduction at the impurities is the existence of a peculiar many-body feature in the electronic density of states close to the Fermi-level [8],[9],[10]. This energetically very narrow feature is called precisely the Kondo resonance. The most simple theoretical description of this resonance is given by the single impurity Anderson model (SIAM) [11] which considers the single particle energies of conduction electrons and the localized f (or d) states, the hybridization between conduction band states and localized moments, and, finally, the electrostatic Coulomb correlation energy U between two electrons in the f (or d) states of impurity.

Nevertheless, yet SIAM does not contain the effect of relaxation owing to the impurity inclusion, and in order to take it into account, this should be added in the hamiltonian by a term which implies an interaction specifically due to the phonons. On the other hand, relaxation effect could be handled directly on the super cell model of the system in question just by taking some displacements with magnitude in the order of decimals of cell parameter. Supercell method defines a unit cell containing a part of the material to be studied and then (conceptually) repeats that cell throughout all the space, imposing a periodicity to emulate the continuum properties of the system. By this fact, Bloch's theorem may then be applied to the wavefunctions and then solid state codes can be invoked. Those periodic boundary conditions can introduce artificial interactions between different cells of the crystal and for this reason the supercell size must be large enough to these spurious interactions to be small and negligible. This supercell approach is commonly used in different physical calculations (impurities, surfaces), where the electronic structure is solved in reciprocal space by means of the standard solid state methodologies [12]. So, we build a supercell having one lanthanide ion substituting a Zn atom, with the rest of the host atoms of ZnO material around. By this way, we expect a +2 valence for the Eu ion, similar to the original Zn ion. Different selections of size are given below according to our technical possibilities.

Methodology

In our study we have used the *WIEN2k* program package which allows to perform electronic structure calculations of solids using *DFT (Density Functional Theory)* [13],[14]. It is based on the full-potential (linearized) augmented plane wave (*LAPW*) plus local orbitals (lo) method. It uses the *Muffin-Tin (MT)* approximation consisting of the ideal separation of space inside the unitary cell: (I) several spheres that do not overlap each other and centered in each atomic site and (II) the interstitial part among each of them, is shown in Fig.1. In zone (I) the electronic problem is solved as in atomic case with spherical symmetry, and in zone (II) the electrons are considered in a constant potential. Taking the correct boundary conditions, the general solution of wave function is obtained as a linear combination of plane and spherical waves, building a full wave of the crystal needed to solve the Kohn-Sham equations for ground state density, total energy, and (Kohn-Sham) eigenvalues (energy bands) of a many electron system by introducing a basis set which is specially adapted to the problem.

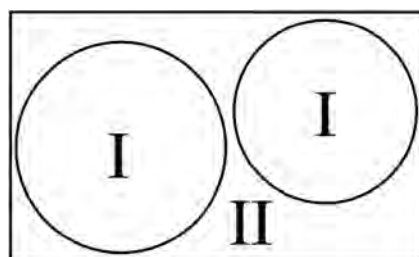


Fig.1. Division of the space of unitary cell into atomic spheres (I) and interstitial parts (II).

The energy bands, *Density of States (DOS)*, electron densities, Fermi surface, etc., among other important properties of interest in the study of solids can be calculated with *WIEN2k*. For our particular interest we calculate just the DOS.

System Features. The system we analyze is the *ZnO* doped with *Eu*, as we have already mentioned. We construct a supercell of a convenient size which let us get enough information of the system and such that it could be handled by our computer tools. In Table I we specify the main characteristics of supercell built to perform the calculations. In order to simulate the relaxation effect induced by the inclusion of impure atom, we move away one of the neighboring oxygens from the impurity in *x* direction by an amount α . This displacement is a fraction of the lattice parameter *a* and we chose five different values to obtain the total energy of the system in order to approximate the optimal value of α . At the end of Table.I we show the employed α values and display the cell accordingly in Fig.2.

TABLE I: Material Structure

Bravais lattice :	Hexagonal
Spatial Group:	6 (P m) with 2 symmetry operations
Lattice Parameters:	a= 5.20525 b=3.24791 c=5.62555 (in [Å])
Angles:	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Number of atoms in the Unitary Cell	8
Where we have :	3 Zn, 4 O and one Eu
Position Movement of O No.5 (fraction units)	0.338 <i>a</i> , 0.345 <i>a</i> , 0.4 <i>a</i> , 0.45 <i>a</i> , 0.5 <i>a</i> , 0.55 <i>a</i>



Fig.2. Oxygen 5 in its place, then it is out of place in $x=0.45 a$, $0.5 a$, $0.55a$. Where *a* is the lattice parameter.

TABLE II: To run the program we use the following parameters.

MFT Radius	Eu=1.8 [Bohrs] Zn=1.7 [Bohrs] O=1.51 [Bohrs].
Number of k points	100
Range of energy Window	-10 [Ry] and 2 [Ry]
Potential	GGA (Gradient Generalized Approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof 96)with an energy separation between valence and core states of -7 [Ry].

Due to the presence of *f* electrons it is important to take into account their high correlation. With this goal we use the LDA+U [15] method implemented in the software. Here we employed different values of *U*, the Hubbard correlation parameter. In Table.II, some important parameters used in the program for performing calculations are displayed.

Results

In Fig. 3 we present the energy curves obtained versus position of the neighbor oxygen 5 with and without the correlation parameter U . We made a quadratic interpolation to the numerical data obtained in both cases. From those expressions we got the optimal values of oxygen number 5 displacements in order to obtain the stable geometry of the system, see Fig.2. With $U = 0$ Ry the minimum of energy appears at $x=0.459056777a$ and with $U = 0.2$ Ry at $x=0.457241048a$ with energy values $E_{tot} = -33083.90115$ Ry and $E_{tot} = -33083.83748$ Ry respectively. The DOS of both cases are shown in Fig.4 and Fig.5, and we note that for $U = 0.2$ Ry a resonance band appears over the Fermi energy (FE) making a remarkable difference with the $U=0$ case. In Fig.6 the DOS at $x = 0.45a$ and for different values of U are shown. We attribute the existence of those resonant states to the hybridization interaction among p orbitals from oxygen with the f orbitals of Eu , recalling the named *Kondo Resonance* [2]. We measured the first optical transition of system from the DOS in Fig.5 obtaining a value in the range of 3 - 4 eV being close to the experimental value for nanorods of the same material 3.02 eV and 2.67 eV, although in that case the ion was Eu^3 [16].

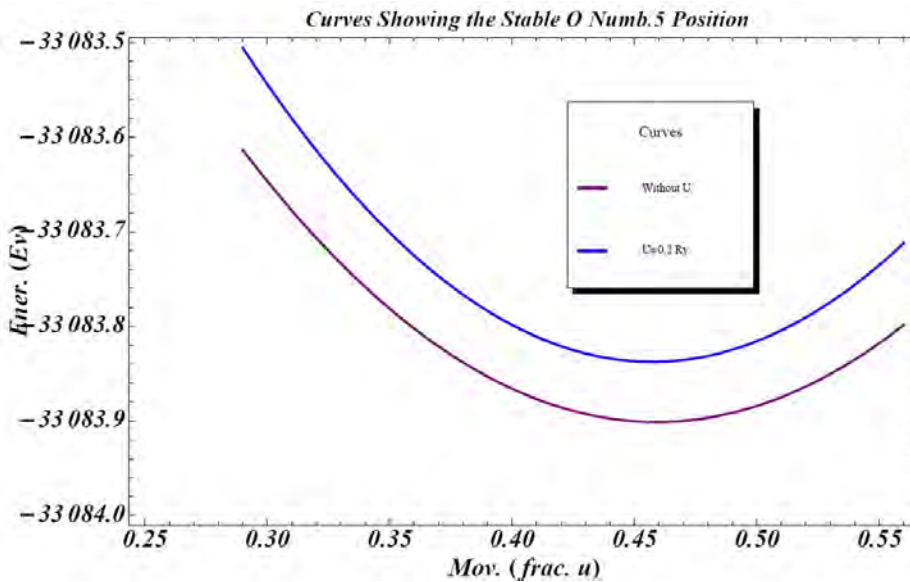


Fig.3. Oxygen 5 position Vs Total energy, $x=0.45a$, $0.5a$, $0.55a$. Where a is the lattice parameter.

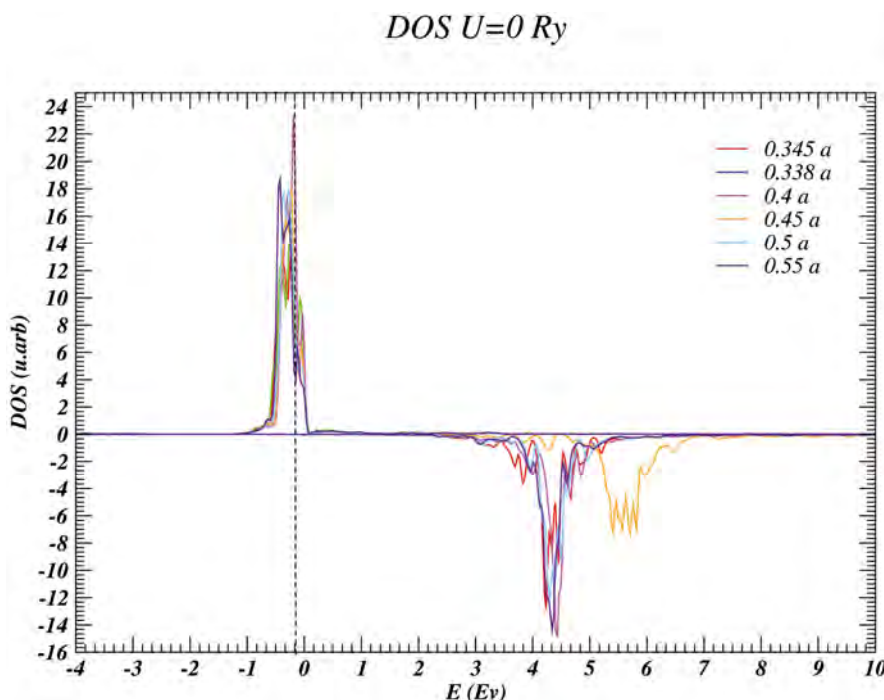
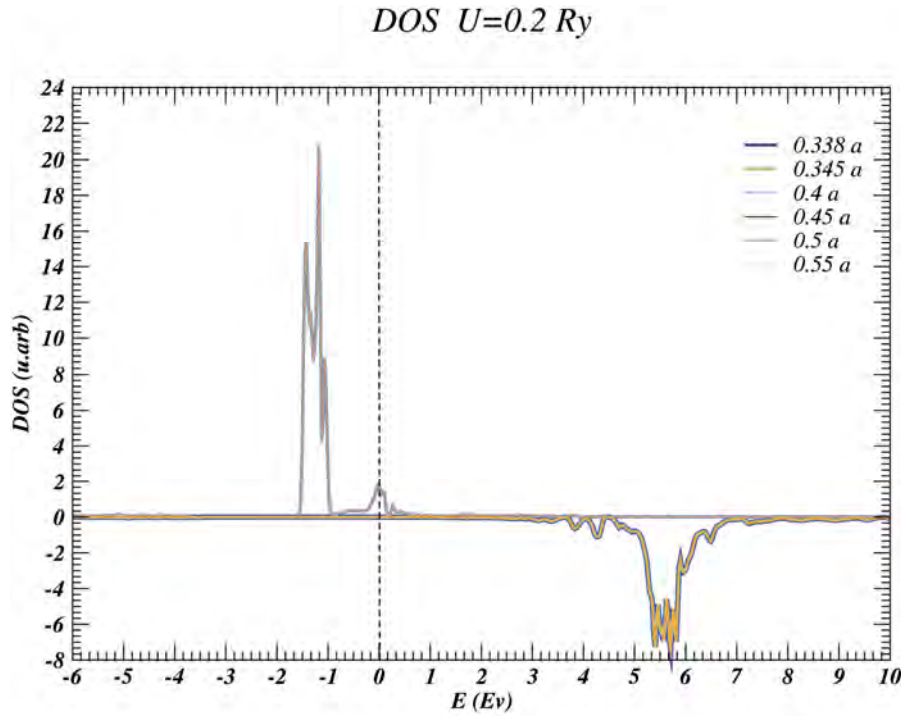
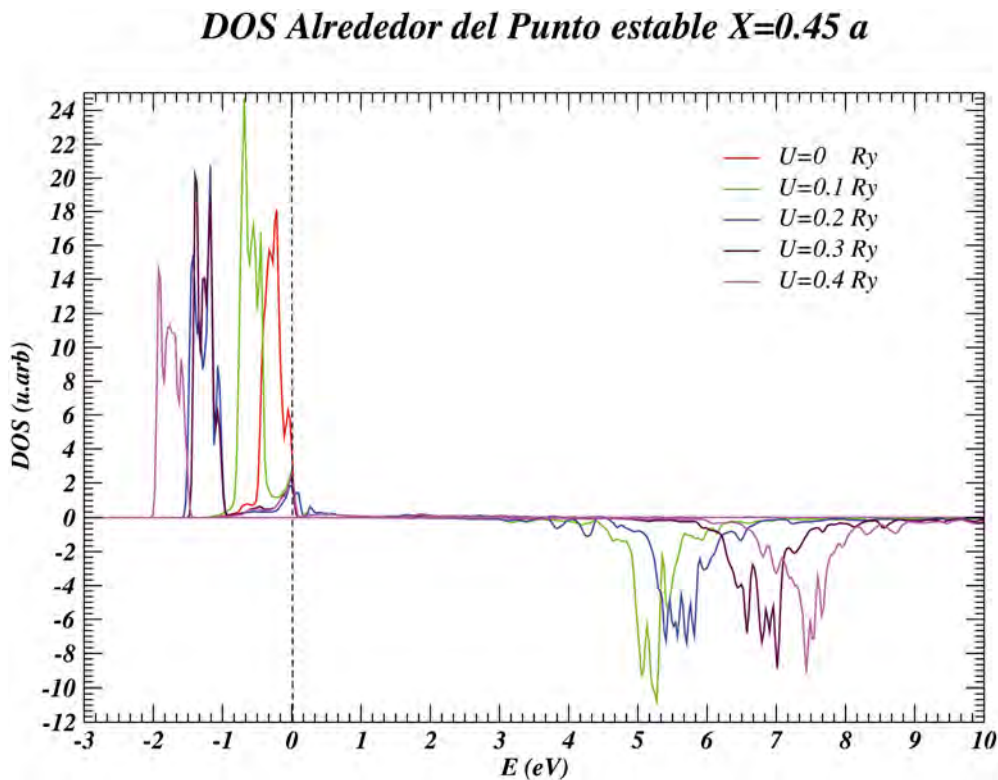


Fig.4. DOS without correlation U .

Fig.5. DOS with correlation U .Fig.6. DOS in the optimal displacement $x = 0.45 a$.

Conclusions

From Fig. 3, it is observed that, due to the fact that the ionic radius of the Eu is bigger than the ionic radius of the Zn , the neighboring oxygens move away from it in the equilibrium. This relaxation is little bigger in the case without correlation. Both values agree approximately with the difference of formal ionic radius of the ions [17]. From the DOS of Fig. 5, we can figure out that the motion of oxygens apparently does not alter the position of Kondo Resonance appearing at the Fermi Level,

for a given value of U . This seems contradictory to the fact that resonance depends on the degree of hybridization, which depends meanwhile on the overlap of ion functions with neighboring oxygens. However, the solution of this contradiction is found on the fact that Eu ion is working strictly with a +2 valence in our calculations, no matter the degree of hybridization. This valence state comes from a f^7 configuration and the resonance is built with one of the seven occupied levels. The system makes it to be half full and half empty, appearing always at the Fermi level. The hybridization controls that filling but not the energetic value of the band. One possibility to change that value would be working with a +3 ion and/or with different electronic potentials. We hope that this study gives a better knowledge about the nature of technical computational assistance given by the lanthanide impurity ion in a host matrix as ZnO .

Acknowledgments

We thank to the technical computational assistance given by Carlos López Natarén from the Technical Secretariat of Computing and Telecommunications of the Institute of Physics-UNAM. This work was supported by CONACYT and PROMEP, México.

References

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, and J. Luitz, (2001).
- [2] G. Grosso and G. P. Parravivini: Solid State Physics (Academic Press, Cambridge University Press, 1st ed., 2003).
- [3] Q. S. et al., arxiv.org/pdf/cond-mat/9307060v1 v1, 1 (1993).
- [4] T. Ohtake, S. Hijii, N. Sonoyama, and T. Sakata: Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1753.
- [5] N. F. Mott: Rev. Modern. Physics 677 (1968) 276404.
- [6] L. Kouwenhoven and L. Glazman: Physic World (2001), pp. 33–38
- [7] J.L. et al: Phys. Rev. B. 59 (1999) 3450 .
- [8] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 604.
- [9] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. B 28 (1983) 4315.
- [10] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. B 31 (1985) 4815.
- [11] P. Anderson: Phys. Rev. 124 (1961) 41.
- [12] Information on <http://www.cmmmp.ucl.ac.uk/~drb/Thesis/Masterch2.html>.
- [13] W. Khon and L. Sham: Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [14] P. Hohenberg and W. Khon: Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [15] V. Anisimova, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein: J. Phys: Condensed Matter 9 (1997) 767.
- [16] A.I. Yoshihiko Kanemitsu: Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 253106.
- [17] Information on <http://abulafia.mt.lc.ac.uk/shannon>.

Journal of Nano Research Vol. 9

doi:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.9

Structure Study of ZnO:Eu with the Supercell Method

doi:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.9.25

References

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, and J. Luitz, (2001).
- [2] G. Grosso and G. P. Parravicini: Solid State Physics (Academic Press, Cambridge University Press, 1st ed., 2003).
- [3] Q. S. et al., arxiv.org/pdf/cond-mat/9307060v1 v1, 1 (1993).
- [4] T. Ohtake, S. Hijii, N. Sonoyama, and T. Sakata: Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1753.
doi:10.1016/j.apsusc.2006.03.008
- [5] N. F. Mott: Rev. Modern. Physics 677 (1968) 276404.
- [6] L. Kouwenhoven and L. Glazman: Physic World (2001), pp. 33–38
- [7] J.L. et al: Phys. Rev. B. 59 (1999) 3450 .
doi:10.1103/PhysRevB.59.3450
- [8] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 604.
doi:10.1103/PhysRevLett.50.604
- [9] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. B 28 (1983) 4315.
doi:10.1103/PhysRevB.28.4315
- [10] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. B 31 (1985) 4815.
doi:10.1103/PhysRevB.31.4815
- [11] P. Anderson: Phys. Rev. 124 (1961) 41.
doi:10.1103/PhysRev.124.41
- [12] Information on <http://www.cmp.ucl.ac.uk/~drb/Thesis/Masterch2.html>.
- [13] W. Khon and L. Sham: Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
doi:10.1103/PhysRev.140.A1133
- [14] P. Hohenberg and W. Khon: Phys. Rev. 136 (1964) B864.
doi:10.1103/PhysRev.136.B864
- [15] V. Anisimova, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein: J. Phys: Condensed Matter 9 (1997) 767.

doi:10.1088/0953-8984/9/4/002

[16] A.I. Yoshihiko Kanemitsu: Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 253106.
doi:10.1063/1.1952576

[17] Information on <http://abulafia.mt.lc.ac.uk/shannon>.