

# Capítulo 5

## Cálculos de Estructura Electrónica en Lantánidos

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos del cálculo de propiedades realizado a los metales lantánidos utilizando el paquete **WIEN2K** detallado en el capítulo 4. Se hace una descripción de los datos utilizados para realizar los cálculos en lantánidos, así como el análisis de los resultados obtenidos del programa *analyse* y las gráficas generadas por los programas *tetra* (densidad de estados) y *spaghetti* (estructura de bandas de energía).

### 5.1. Estructura Cristalina de Metales Lantánidos

Los datos utilizados para realizar los cálculos se muestran en las tablas 5.1, 5.2 y 5.3; los metales están clasificados según la estructura cristalina en FCC, HCP y BCC. Los datos que se utilizaron para este trabajo se obtuvieron del libro *Crystal Structures, Wyckoff* [16].

| Símbolo | Elemento    | $a_0$  |
|---------|-------------|--------|
| La      | Lantano     | 5.296  |
| Ce      | Cerio       | 5.1612 |
| Pr      | Praseodimio | 5.161  |
| Yb      | Iterbio     | 5.4862 |

Tabla 5.1: Elementos con estructura cúbica compacta FCC

| Símbolo | Elemento    | $a_0$  | $c_0$  |
|---------|-------------|--------|--------|
| La      | Lantano     | 3.75   | 6.07   |
| Ce      | Cerio       | 3.65   | 5.96   |
| Pr      | Praseodimio | 3.669  | 5.92   |
| Nd      | Neodimio    | 3.657  | 5.902  |
| Gd      | Gadolinio   | 3.629  | 5.796  |
| Tb      | Terbio      | 3.6010 | 5.6936 |
| Dy      | Disproso    | 3.584  | 5.668  |
| Ho      | Holmio      | 3.5773 | 5.6158 |
| Er      | Erbio       | 3.55   | 5.59   |
| Tm      | Tulio       | 3.5375 | 5.5546 |
| Lu      | Lutecio     | 3.5031 | 5.5509 |

Tabla 5.2: Elementos con estructura hexagonal compacta HCP

En el caso de la estructura hexagonal cerrada se eligió el grupo espacial  $194 P6_3/mmc$  para definir el tipo de red debido a que el paquete no la tiene definida. Las coordenadas atómicas para dos electrones en este grupo espacial son

$$1/3 \quad 2/3 \quad 1/4; \quad 2/3 \quad 1/3 \quad 3/4$$

| Símbolo | Elemento | $a_0$ |
|---------|----------|-------|
| Eu      | Europio  | 4.606 |

Tabla 5.3: Elementos con estructura cúbica compacta BCC

Para las estructuras FCC y BCC no fue necesario precisar un grupo espacial ya que el paquete define ambos tipos de red; se eligió la posición del único átomo para estas estructuras en el origen. El radio de la esfera de muffin tin definida para cada átomo en todas las estructuras fue de 3.2 unidades.

## 5.2. Resultados Obtenidos del Programa *Analyse*

En esta sección se analizan los resultados generados durante el ciclo SCF y obtenidos del programa *analyse* y *TETRA*. Se define el Radio de Wilson  $R_W$  y las funciones termodinámicas  $\gamma$  ( $C_v/T$ ),  $\chi$  y  $\kappa$ , y se hace el cálculo de las mismas definidas a partir de la densidad de estados en el nivel de Fermi obtenida del archivo *case.outputt*.

La figura 5.1 nos muestra la energía total para cada lantánido; se puede observar la tendencia a aumentar la energía conforme aumenta el número de electrones por átomo. La energía total calculada para cada elemento es aproximadamente la misma independientemente del método utilizado.

Se puede observar que la energía total para la estructura hexagonal cerrada es mayor que para la estructura fcc en los elementos Lantano, Cerio, Praseodimio e Iterbio. La energía total obtenida para la estructura bcc del Europio se mantiene con la tendencia de las estructuras cúbicas cerradas de la serie de los lantánidos.

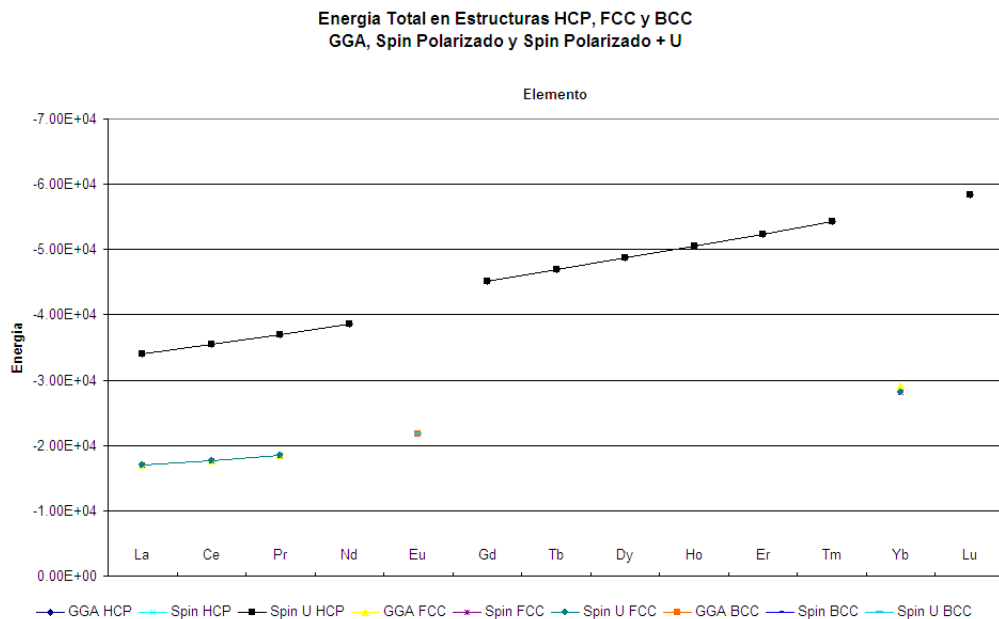


Figura 5.1: Energía total por elemento.

## CAPÍTULO 5. CÁLCULOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LANTÁNIDOS44

En la figura 5.2 se muestran los valores de la energía definida en el nivel de Fermi para cada lantánido. En ésta se puede observar que para la estructura fcc se obtiene prácticamente los mismos resultados mediante los tres métodos, mientras que para la estructura bcc (Europio) la energía de Fermi es menor con el método LSDA. Se puede apreciar que el elemento de menor energía de Fermi es el Europio cuya estructura bcc es la de menor volumen para cualquier lantánido.

La gráfica muestra que para el Lantano y el Lutecio los valores obtenidos son los mismos, mientras que para los elementos intermedios los métodos LDA y LDA+U generan valores aproximados. Los cálculos realizados utilizando el método LSDA muestran que para el Neodimio y el Gadolinio se generan valores singulares. Dichos valores no se explican en esta tesis.

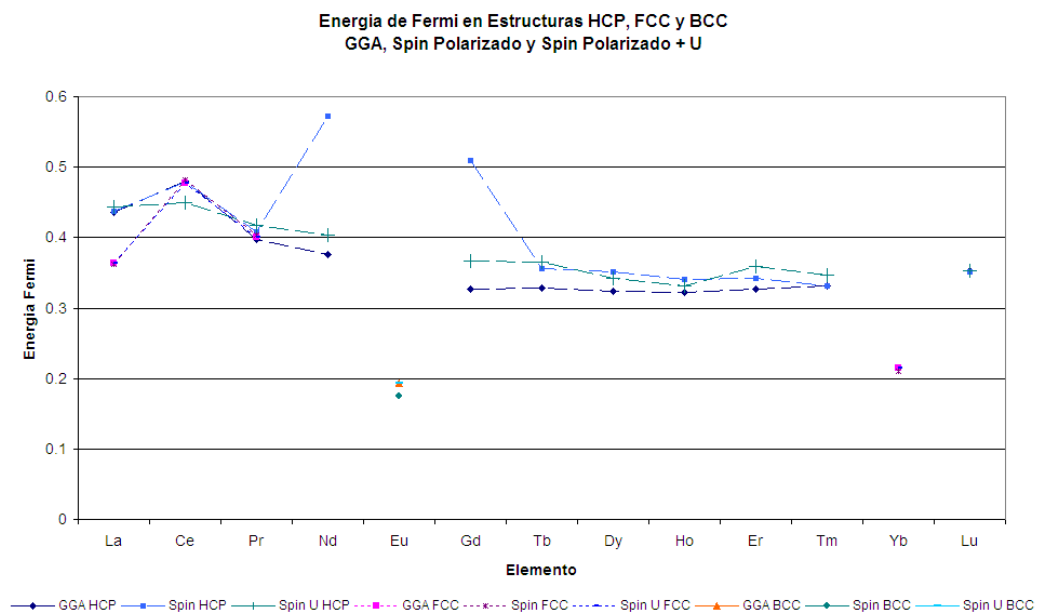


Figura 5.2: Energía de Fermi por elemento.

## CAPÍTULO 5. CÁLCULOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LANTÁNIDOS 45

El momento magnético total se calculó para los lantánidos utilizando los métodos LSDA y LDA+U y se muestra en la figura 5.3. En ésta se puede observar que hay una tendencia a aumentar el momento magnético conforme aumenta el número de electrones por átomo desde el Lantano ( $Z=57$ ) hasta el Gadolinio ( $Z=64$ ); para este elemento se obtiene un máximo debido a que tiene el mayor número de electrones  $\alpha$ . A partir del Terbio ( $Z=65$ ) el momento magnético disminuye a través de la serie hasta llegar al Lutecio ( $Z=71$ ). La primera regla de Hund explica dicho comportamiento; ésta tiene su origen en el principio de exclusión de Pauli y la repulsión de Coulomb entre electrones. Esta regla previene que dos electrones con el mismo spin se encuentren en el mismo lugar en un tiempo dado. Con ello, electrones con el mismo spin se encuentran más apartados entre sí en comparación con otros electrones con spin opuesto. Por ejemplo, el  $\text{Er}^{+3}$  tiene once electrones en su capa  $4f$  por lo que se encuentra parcialmente llena. Los electrones  $\alpha$  se encuentran distribuidos en las siete subcapas con lo que los cuatro electrones  $\beta$  comparten los primeros cuatro orbitales, caracterizados por el número cuántico  $m_L = -3, \dots, 0, \dots, 3$ , con los electrones que ahí se encuentran. La figura muestra que para los elementos con estructuras hcp se genera un momento magnético mayor que en los mismos elementos con la estructura fcc. Sin embargo, para el Europio se aprecia que con ambos métodos se obtienen los mismos resultados. En la figura siguiente se puede observar que el momento magnético total tiende a aumentar al calcularse con el método LDA+U para elementos con electrones  $\beta$  en su capa  $f$ .

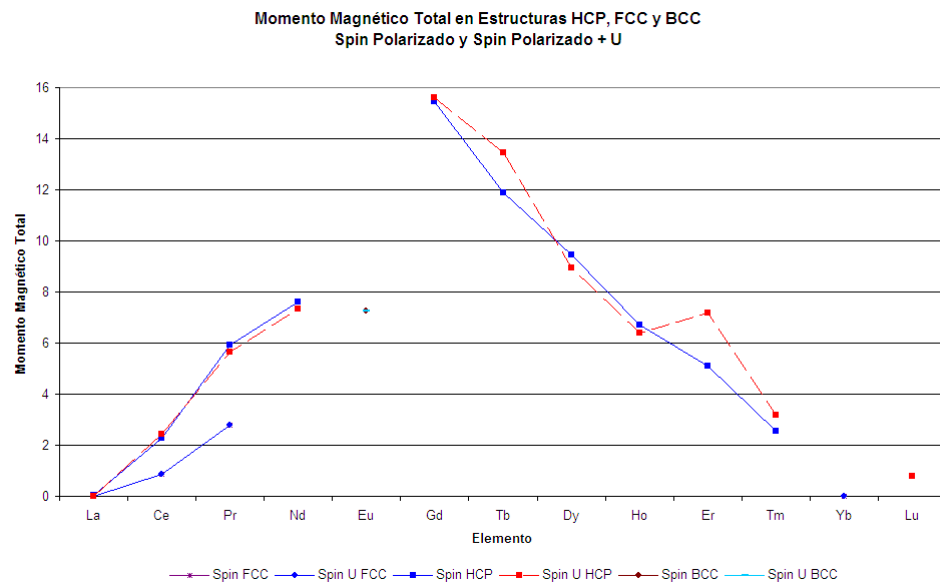


Figura 5.3: Momento magnético total por elemento.

La siguiente gráfica muestra la densidad de estados en el Nivel de Fermi para los lantánidos con estructura hexagonal calculada mediante el método LDA. Se hizo el mismo análisis con las demás estructuras y por su semejanza se omitieron en este trabajo. En la gráfica 5.4-a se puede observar los valores obtenidos por el programa **TETRA** para el DOS total de la zona de Brilluion, el total de orbitales y del orbital  $f$  del átomo. Se aprecia un crecimiento gradual desde el Lantano hasta el Terbio, y desde el Dysprosio hasta el Erblio, donde se alcanza el valor máximo.

Dada la configuración electrónica de estos elementos se pueden encontrar 23 orbitales ocupados de las capas  $s$ ,  $p$  y  $d$ , y siete orbitales de la capa  $f$ ; por lo cual se debe resaltar la contribución de la densidad de estados en el nivel de Fermi del orbital  $f$  al total del átomo y de la zona de Brilluion.

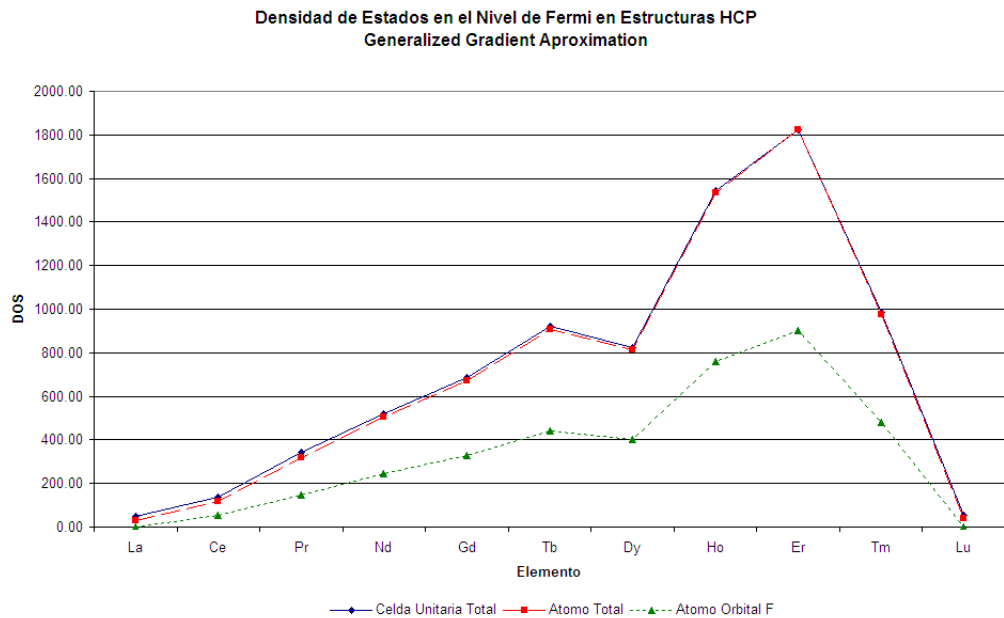
La figura 5.4-b muestra los valores obtenidos para la función  $\gamma$ , definida como el factor lineal de la ecuación para la capacidad calorífica

$$C_v = \gamma T + AT^3$$

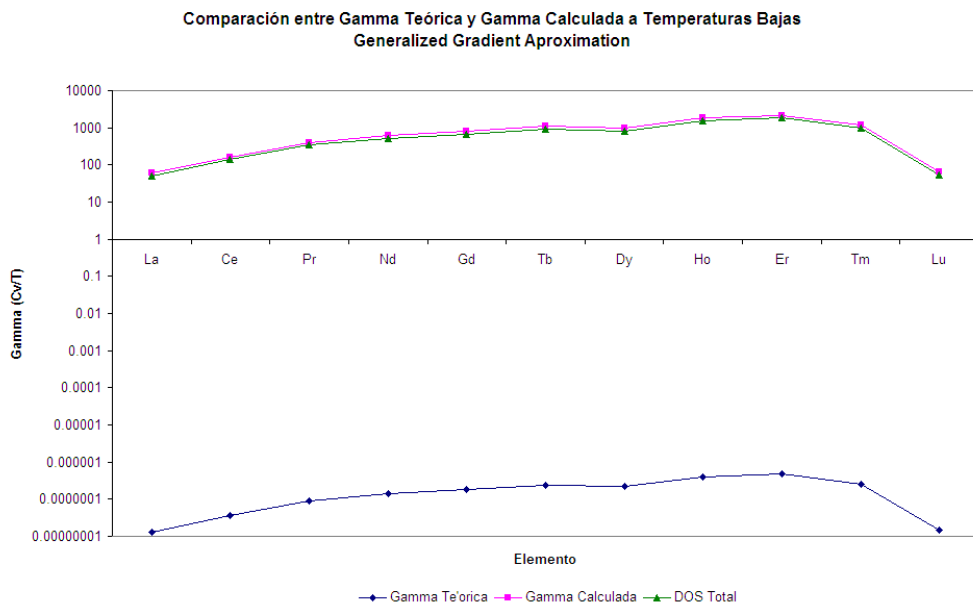
Se puede observar que tiene el mismo comportamiento que la densidad de estados debido a que la función  $\gamma$  se puede calcular a partir de esta densidad por medio de la ecuación

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} \mathcal{D}(\epsilon_F) k_B^2 \quad (5.1)$$

No fue posible encontrar en la literatura valores experimentales de la función  $\gamma$  a bajas temperaturas, sin embargo se calcularon los valores de ésta a partir de la ecuación 5.1 y los valores obtenidos de la densidad de estados. Los resultados se muestran en la gráfica 5.4-b.



a)



b)

Figura 5.4: Comparación entre la Densidad de Estados y el valor  $\gamma$  ( $C_v/T$ ) en estructuras HCP con el método LDA. a) Densidad de estados en el nivel de Fermi. b) Valores calculados y obtenidos del programa **TETRA** para la función  $\gamma$ .

Las figuras 5.5 y 5.6 muestran la densidad de estados total por celda, del átomo y del orbital  $f$  en estructuras hexagonal para electrones  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente. Nuevamente se puede observar la contribución del orbital  $f$  en la densidad de estados total de cada elemento. Para ambas gráficas, las líneas punteadas representan los valores obtenidos del método LSDA.

En la primera se puede apreciar que la mayor densidad de estados en la energía de Fermi para electrones  $\alpha$  se obtiene del Praseodimio (59), Cerio (58) y Neodimio (60). Ésto debido a la forma en la cual se ocupan los niveles de energía por parte de los electrones, donde para los elementos mencionados solamente existe electrones  $\alpha$  en la capa  $f$ . Hay que resaltar que dicha capa es la que predomina en la densidad de estados total, como se observó anteriormente. Dado que para el Gadolinio y los siguientes lantánidos su capa  $f$  se encuentra con la mayor cantidad de electrones  $\alpha$  posibles, su densidad de estados en el nivel de Fermi debe ser menor.

La figura 5.6 nos muestra que los primeros lantánidos, en los cuales no existen electrones  $\beta$  en su capa  $f$ , se comportan de la misma manera que los últimos lantánidos en la figura 5.5. Se aprecia el surgimiento de estados a partir del Terbio (65) y la falta de éstos en el Lutecio; el máximo de los valores se encuentra en el Holmio (67). Al compararse ambas gráficas se puede ver que los valores máximos se alcanzan para los elementos con tres electrones  $\alpha$  y  $\beta$  en la capa  $f$ .

El valor singular del Erblio en esta figura se estudia en las siguientes secciones.

En ambas figuras se puede observar el efecto de la interacción coulombica  $U$  del método LDA+ $U$  al disminuir la densidad de estados en el nivel de Fermi, debido a que dicha interacción hace una separación de energía entre los estados ocupados y desocupados quedando el nivel de Fermi entre ambos.



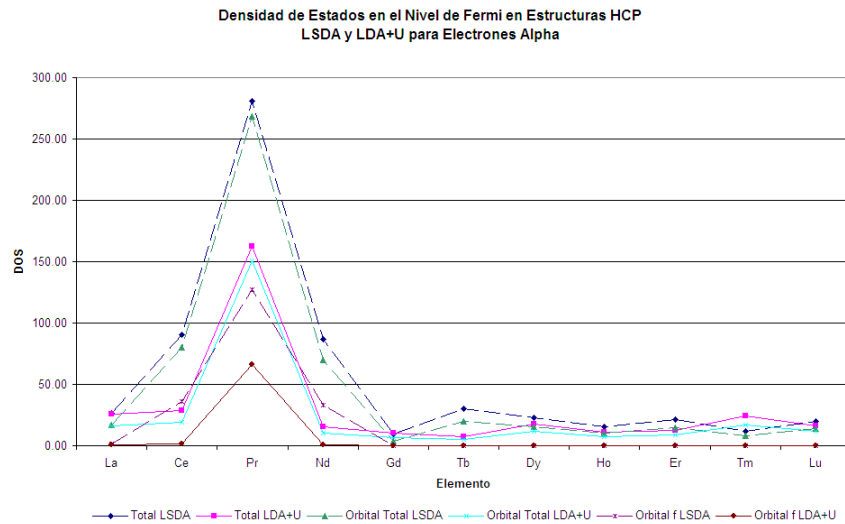


Figura 5.5: Comparación de la Densidad de Estados en el Nivel de Fermi para las Estructuras HCP calculados utilizando los métodos LSDA y LDA+U para los electrones  $\alpha$ .

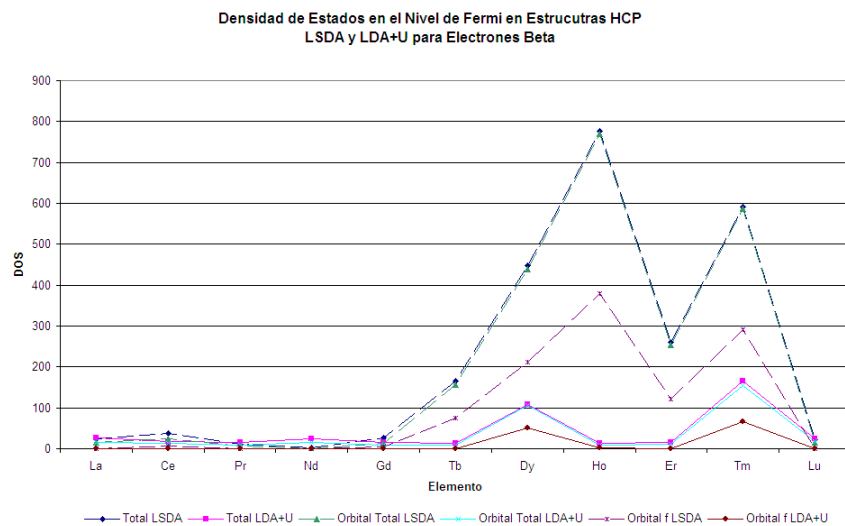


Figura 5.6: Comparación de la Densidad de Estados en el Nivel de Fermi para las Estructuras HCP calculados utilizando los métodos LSDA y LDA+U para los Electrones  $\beta$ .

De la misma forma en la que se realizaron los cálculos de la función  $\gamma$ , a partir de la teoría del gas de Fermi se calcularon las siguientes cantidades termodinámicas definidas por la densidad de estados en el nivel de Fermi [6].

- susceptibilidad de Pauli (spin)  $\chi$ ,

$$\chi = 2\mathcal{D}(\epsilon_F)\mu_B^2 \quad (5.2)$$

- compresibilidad  $\kappa$ ,

$$\kappa = 2\mathcal{D}(\epsilon_F)/\rho^2 \quad (5.3)$$

- proporción de Wilson,

$$R_W = \frac{\pi^2 k_B^2 \chi}{3\mu_B^2 \gamma} \quad (5.4)$$

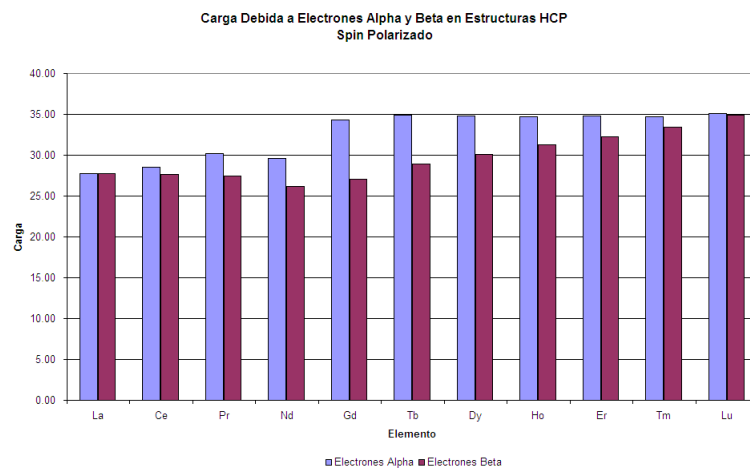
donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr,  $\rho$  es la densidad,  $k_B$  es la constante de Boltzman y cualquier desviación de  $R_W$  de la unidad es una indicación de algún tipo de interacción. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 5.4.

|          | $\chi$ (Ry/T <sup>2</sup> ) | $\kappa$ (m <sup>6</sup> /Ry·Kg <sup>2</sup> ) | $R_W$       |
|----------|-----------------------------|------------------------------------------------|-------------|
| La (fcc) | 1.22731E-09                 | 1.78150E-06                                    | 9.99737E-01 |
| La       | 1.83318E-09                 | 2.66096E-06                                    | 9.99737E-01 |
| Ce (fcc) | 1.45966E-09                 | 1.75987E-06                                    | 9.99737E-01 |
| Ce       | 4.97111E-09                 | 5.99351E-06                                    | 9.99737E-01 |
| Pr (fcc) | 4.06412E-09                 | 4.89997E-06                                    | 9.99737E-01 |
| Pr       | 1.23744E-08                 | 1.49194E-05                                    | 9.99737E-01 |
| Nd       | 1.88084E-08                 | 2.12110E-05                                    | 9.99737E-01 |
| Eu (bcc) | 5.10289E-08                 | 4.51821E-05                                    | 9.99737E-01 |
| Gd       | 2.47966E-08                 | 2.02300E-05                                    | 9.99737E-01 |
| Tb       | 3.33624E-08                 | 2.52782E-05                                    | 9.99737E-01 |
| Dy       | 2.98748E-08                 | 2.14151E-05                                    | 9.99737E-01 |
| Ho       | 5.58278E-08                 | 3.76667E-05                                    | 9.99737E-01 |
| Er       | 6.60049E-08                 | 4.15433E-05                                    | 9.99737E-01 |
| Tm       | 3.55930E-08                 | 2.26918E-05                                    | 9.99737E-01 |
| Yb (fcc) | 1.47306E-10                 | 0.16755E-06                                    | 9.99737E-01 |
| Lu       | 1.98591E-09                 | 1.13337E-06                                    | 9.99737E-01 |

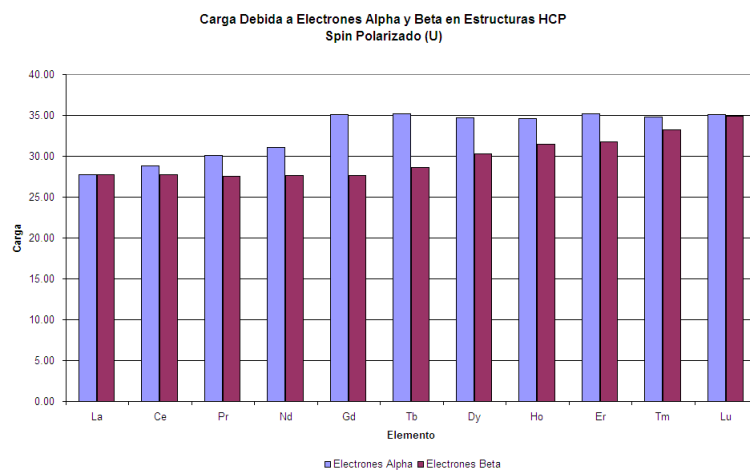
Tabla 5.4: Resultados de los cálculos de propiedades termodinámicas del gas de Fermi.

**Fenómeno 1**

En las figuras siguientes se muestra la carga debida a electrones  $\alpha$  y  $\beta$  de metales lantánidos en estructura hexagonal. En la gráfica 5.7 se puede observar que la carga debida a los electrones  $\alpha$  aumenta conforme se incrementa el número atómico del Lantano al Gadolinio; se estabiliza para los elementos siguientes. En contraste, los electrones  $\beta$  aumentan su carga a partir del Terbio. Para el Lantano y el Lutecio las cargas de los electrones es la misma debido a que sus capas se encuentran totalmente llenas. Esto es, los cálculos muestran que los lantánidos siguen la conducta de los átomos solos respecto a la carga en cada nivel.



a)



b)

Figura 5.7: Carga debida a electrones  $\alpha$  y  $\beta$ . a) Carga obtenida mediante el método LSDA. b) Carga obtenida mediante el método LDA+U.

### 5.3. Cálculo de Propiedades Electrónicas. Caso Erbio

En la presente sección se define la densidad de estados y la estructura de bandas de energía de los metales lantánidos y se hace un análisis de las mismas. Se eligió al Erbio para hacer el análisis de estas propiedades calculadas mediante los métodos LDA, LSDA y LDA+U, por su utilidad en la elaboración de fibras ópticas. El mayor interés del Erbio en la tecnología es su potencial en amplificadores para transmisores de datos de fibras ópticas debido a su eficiencia en la transmisión de señales a largas distancias.

Para los tres métodos se muestran las gráficas del DOS total y del orbital  $f$ , así como la estructura de bandas total y del orbital  $f$  del Erbio en una estructura hexagonal cerrada; en los métodos LSDA y LDA+U se estudian las propiedades a partir de los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ .

#### 5.3.1. Densidad de Estados

La densidad de estados,  $\mathcal{D}(\epsilon)$ , se define como el número de orbitales por rango de energía. Las gráficas siguientes muestran la densidad de estados total y del orbital  $f$  del Erbio en función de la energía en eV; el valor cero de la energía se toma en el nivel de Fermi. En este punto se define la densidad de estados en el nivel de Fermi,  $\mathcal{D}(\epsilon_F)$ , como el número total de electrones de conducción dividido por la energía de Fermi.

La figura 5.8 muestra la densidad de estados del Erbio calculada mediante el método LDA con un potencial de intercambio GGA. La figura a) se refiere a la densidad de estados total del Erbio en la celda unitaria hexagonal. Se puede observar que la mayor parte de los orbitales ocupados se encuentran cerca de la energía de Fermi; los orbitales que se encuentran a una energía mayor son orbitales posibles desocupados. El valor del DOS en la energía de Fermi es de 1825.86 estados/Ry.

La figura b) muestra el DOS del orbital  $f$  del Erbio en la misma estructura. El valor del DOS en la energía de Fermi para dicho orbital es de 902.34 estados/Ry. A diferencia con el DOS total, en la figura b) no se encuentran orbitales desocupados en una energía mucho mayor a la energía de Fermi.

De ambas gráficas se puede ver que la mayor contribución al DOS total se da por parte del orbital  $f$  ya que es aproximadamente la mitad del DOS total del átomo de Erbio. Así mismo, se observa que el DOS del orbital  $f$  se encuentra parcialmente a una energía menor que la energía de Fermi, esto debido a que el átomo de Erbio tiene su capa  $4f$  semiocupada.

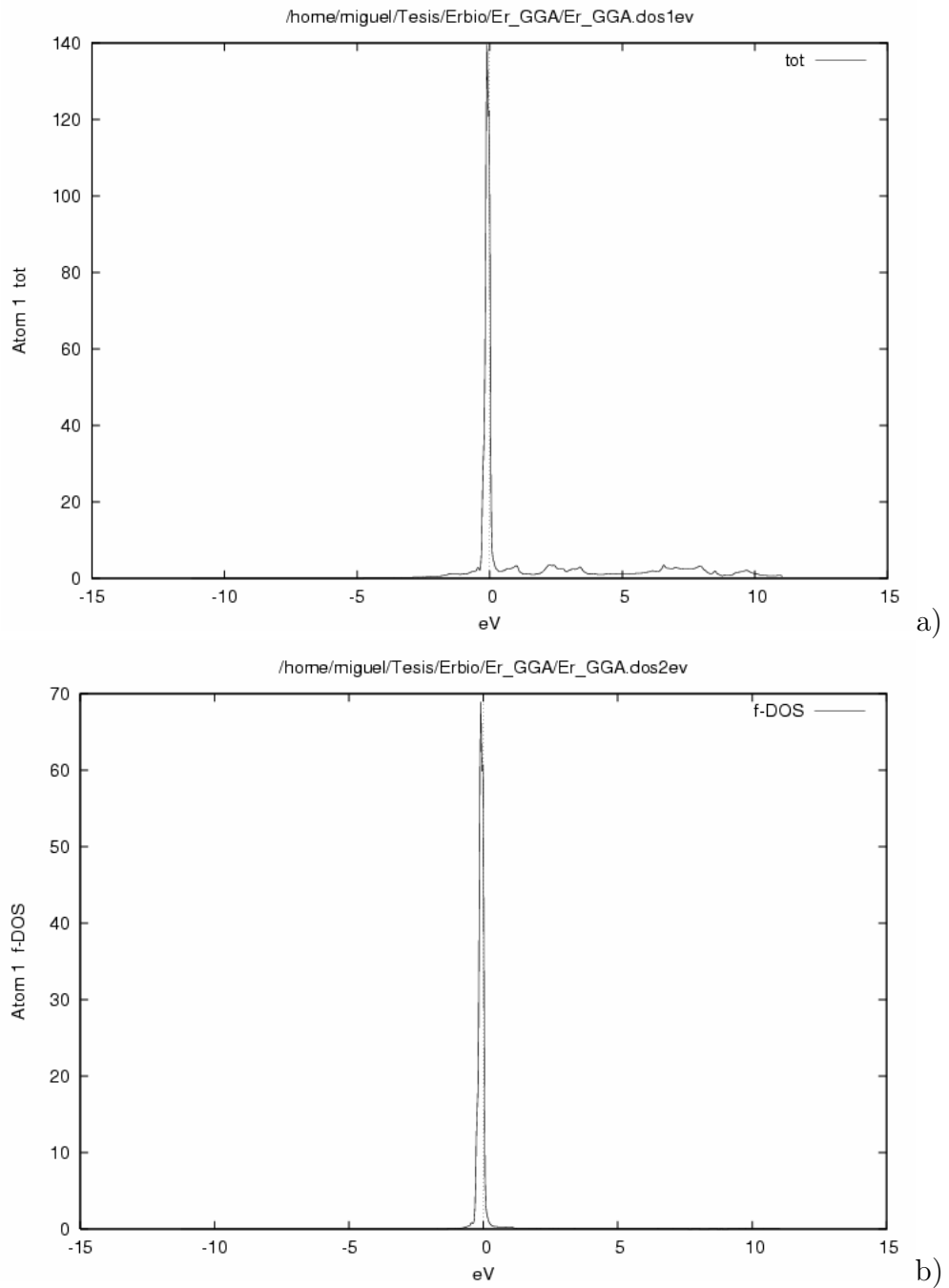


Figura 5.8: DOS total y orbital f para el Erbicio con LDA. a) DOS total para el Erbicio. b) DOS del orbital f para el Erbicio.

La densidad de estados de los electrones  $\alpha$  en el orbital  $f$  calculados con el método LSDA se muestra en la figura 5.9. De la misma forma que en el método LDA, se puede observar que el DOS total del átomo contiene orbitales desocupados a energías mayores a la energía de Fermi, mientras que para el orbital  $f$ , los orbitales se ocupan completamente y se localizan a una energía menor. Los estados ocupados en el nivel de Fermi por electrones  $\alpha$  provienen de orbitales  $s$  o  $d$  y no por orbitales  $f$  como lo muestra la figura 5.9 b. Los valores del DOS total y del orbital  $f$  en el nivel de Fermi son 14.43 estados/Ry y 0.24 estados/Ry respectivamente.

En la figura 5.10 se muestra la densidad de estados total y del orbital  $f$  de los electrones  $\beta$  en el átomo de Erbio calculados con el método LSDA. El rango de energía para estos electrones es mayor y se encuentra alrededor de la energía de Fermi. El DOS de los electrones  $\beta$  tiene el mismo comportamiento que el de los electrones  $\alpha$  para energías mayores a la energía de Fermi. Se puede observar un gran número de estados posibles desocupados en la figura 5.10 a y b debido a que la capa  $f$  del Erbio se encuentra semillena. Los valores del DOS total y del orbital  $f$  en el nivel de Fermi son 254.1 estados/Ry y 120.82 estados/Ry, respectivamente.

Al comparar las figuras 5.9 y 5.10 se puede ver que los picos en la densidad de estados total se generan a partir de la densidad de estados del orbital  $f$ . La razón por la cual los orbitales de los electrones  $\alpha$  se encuentran completamente llenos y los orbitales de los electrones  $\beta$  divididos por la energía de Fermi es que la capa  $4f$  del Erbio se encuentra parcialmente llena y los electrones, al cumplir el principio de Exclusión de Pauli, se llenan de acuerdo a las reglas de Hund.

Con el método LSDA se generan separaciones por rango de energía en los orbitales ocupados de los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  para el DOS total y del orbital  $f$ , las cuales son posibles bandas de energía prohibidas.

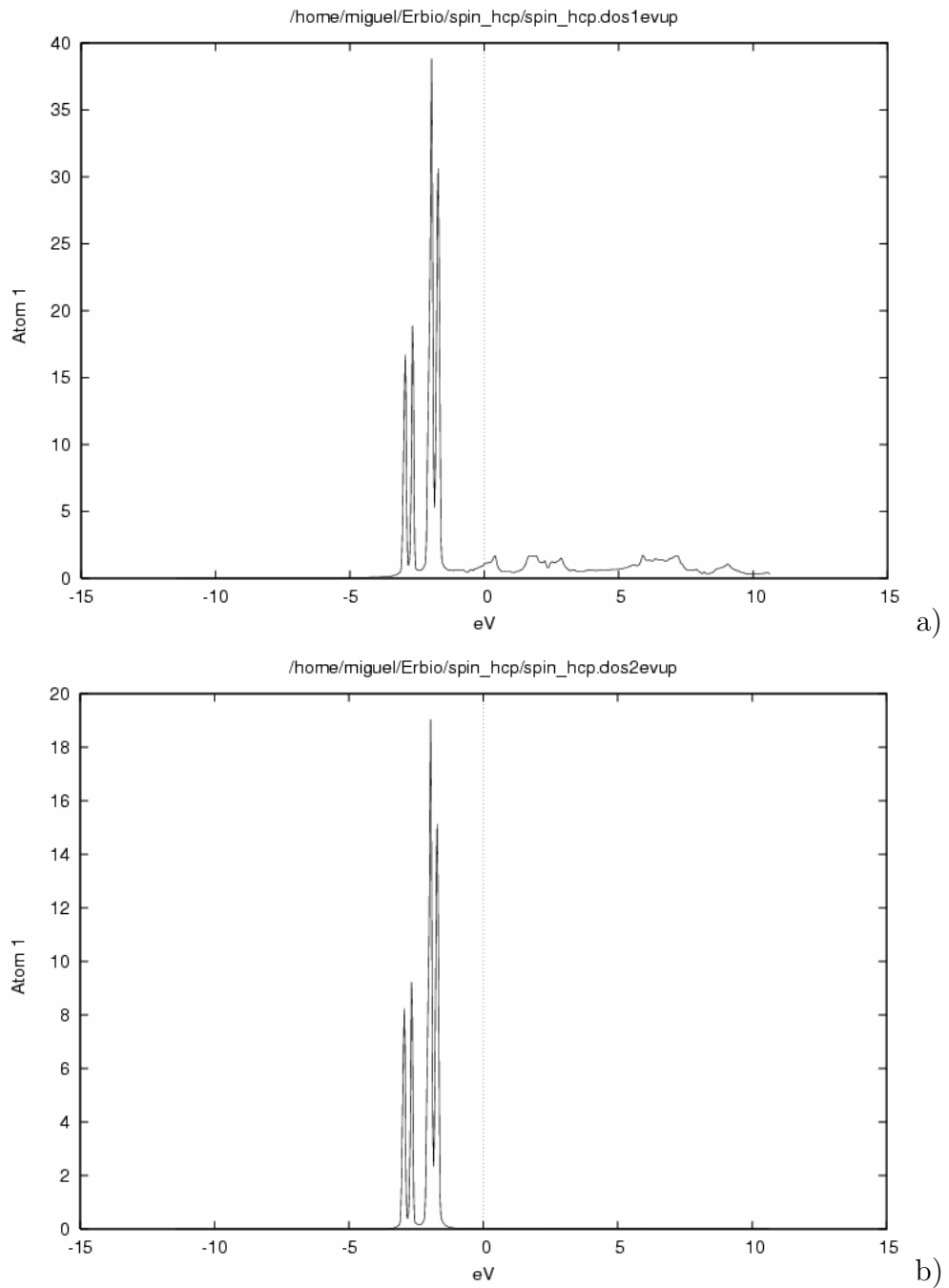


Figura 5.9: DOS total y orbital f para el Erbium -up con LSDA. a) DOS total para el Erbium. b) DOS del orbital f para el Erbium.

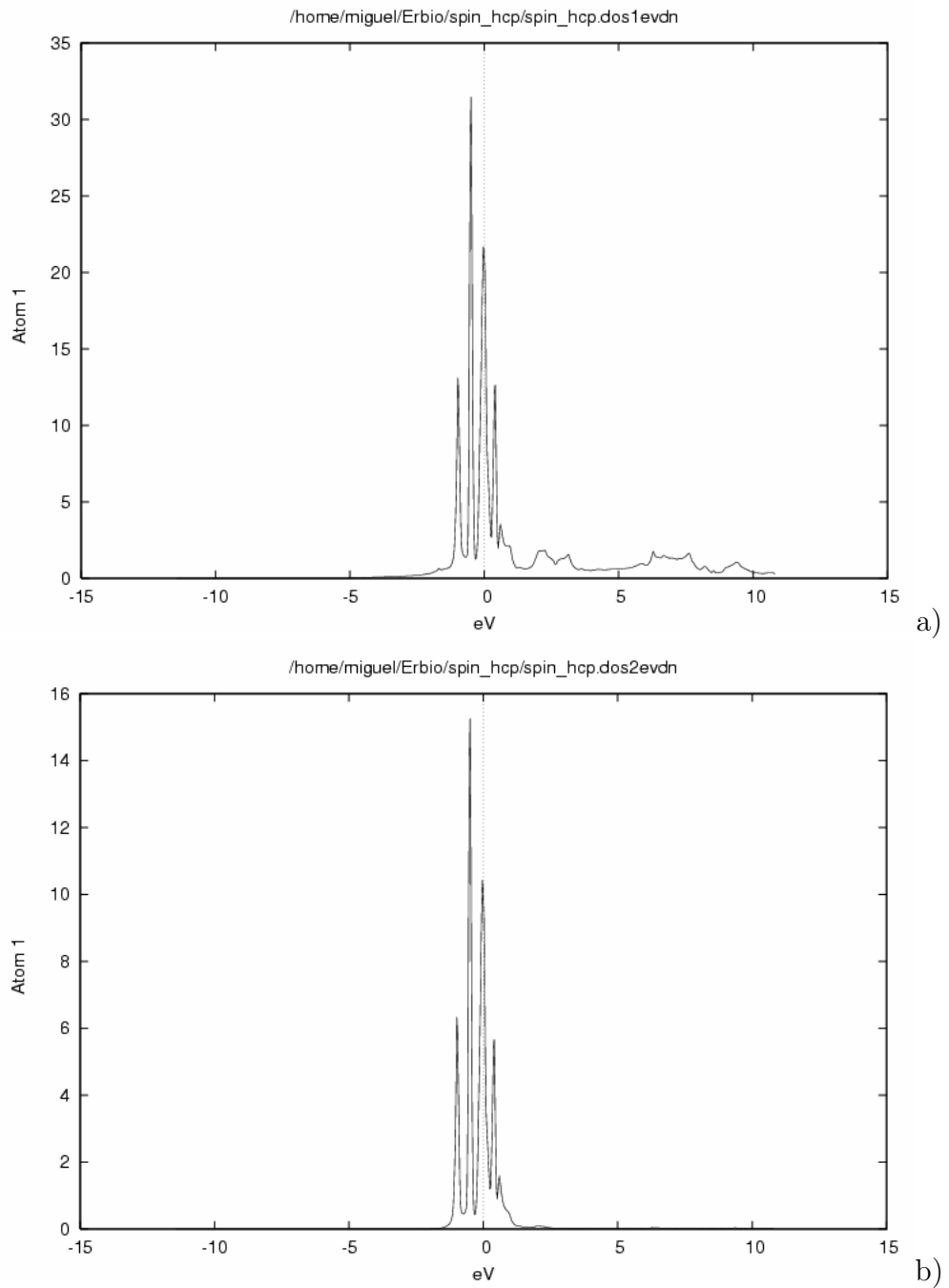


Figura 5.10: DOS total y orbital f para el Erbium -dn con LSDA. a) DOS total para el Erbium. b) DOS del orbital f para el Erbium.



Las figuras 5.11 y 5.12 muestran la densidad de estados del Erblio calculada mediante el método LDA+U para electrones  $\alpha$  y  $\beta$ . Se puede apreciar que el orbital  $f$  es el que aporta el mayor número de estados, tanto ocupados como desocupados, al total de estados del átomo. Así mismo, al comparar con las gráficas obtenidas por el método LSDA, se forma una separación mayor entre los orbitales ocupados y desocupados, esto es, el rango de energías para los orbitales es mayor que en el caso anterior para ambas clases de electrones.

En la figura 5.11 se observa que la energía del último orbital  $f$  ocupado es mayor que la energía del mismo orbital en el método LSDA. Para la densidad de estados total del átomo existen orbitales ocupados y desocupados; este fenómeno no aparece en el orbital  $f$  debido a que se encuentra totalmente ocupado por los siete electrones que admite dicha capa por el principio de Hund. Los orbitales de los electrones  $\alpha$  se encuentran a una mayor energía en comparación con el método LSDA. Los valores del DOS total y del orbital  $f$  en el nivel de Fermi calculados son 8.65 estados/Ry y 0.12 estados/Ry, respectivamente.

La figura 5.12 muestra la densidad de estados para electrones  $\beta$  del átomo de Erblio. Nuevamente se puede observar que el orbital  $f$  es el que predomina en la densidad de estados total del átomo. Se observa una separación entre el último orbital ocupado de la capa  $f$  y el primer orbital posible desocupado de aproximadamente  $5 (\pm 0.1)$  eV. Si se compara el DOS generado por el método LSDA y el método LDA+U para electrones  $\beta$  se distingue un mayor rango de energías en los cuales se encuentran los electrones; sin embargo, en el orbital  $f$  se puede ver un intervalo de energía donde no existen estados ocupados. Dicho intervalo puede ser una banda de energía prohibida para electrones dentro de este orbital. De igual forma, es posible encontrar otros orbitales ocupados cerca de la energía de Fermi provenientes de las capas  $s$  o  $p$ , pero no del orbital  $f$ , como lo muestra la figura 5.12-b. Los valores del DOS total y del orbital  $f$  en el nivel de Fermi para los electrones  $\beta$  en el átomo de Erblio son 10.30 estados/Ry y 0.16 estados/Ry, respectivamente.

En estas gráficas se puede observar el efecto de la interacción coulombica  $U$ . Dicha interacción se puede interpretar como la respuesta de un electrón externo al intentar adentrarse en el átomo de Erblio. El valor determinado de la interacción  $U$  fue de 0.44 u para cada caso.

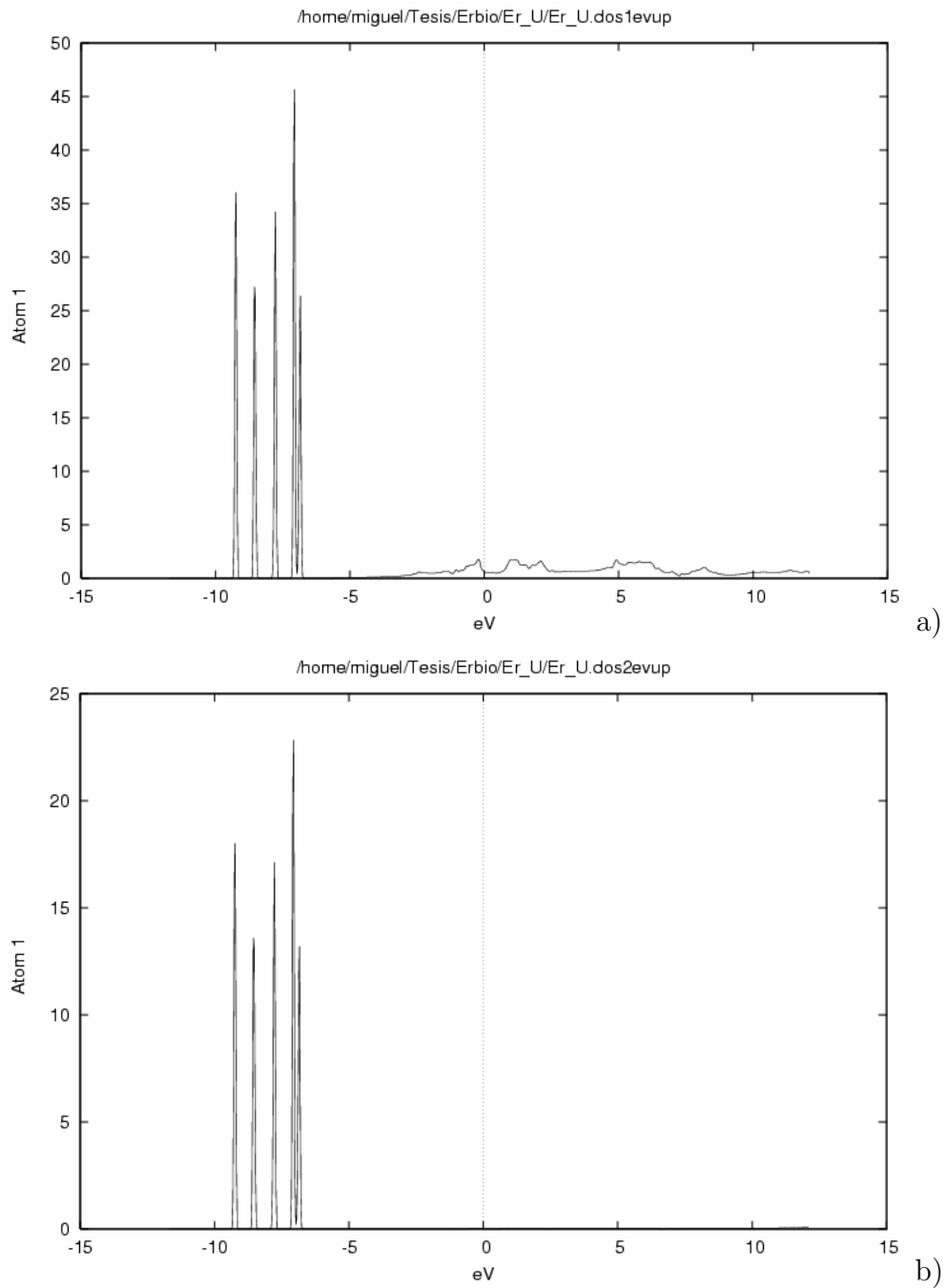


Figura 5.11: DOS total y orbital f para el Erbium -up con LDA+U. a) DOS total para el Erbium. b) DOS del orbital f para el Erbium.

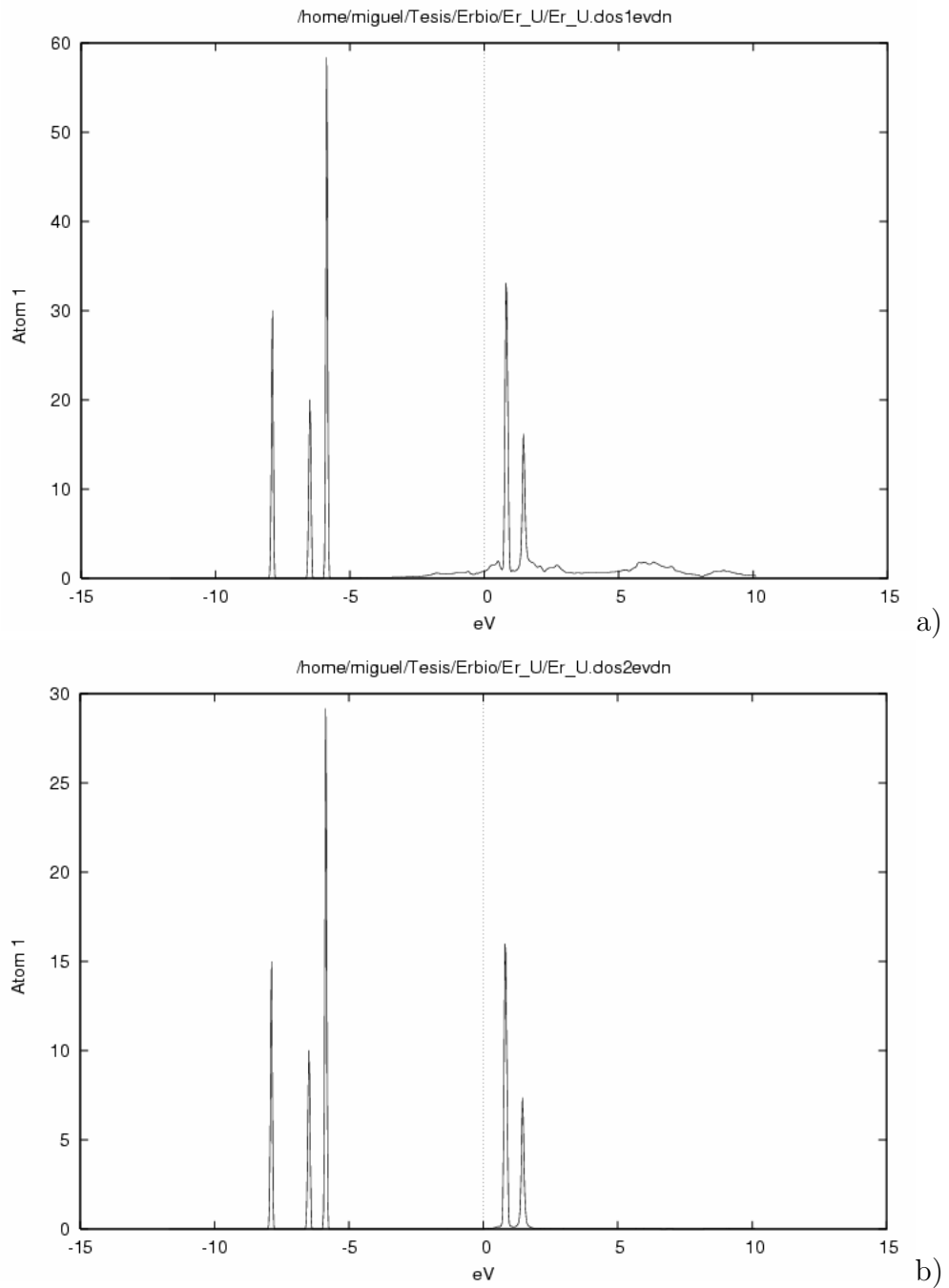


Figura 5.12: DOS total y orbital f para el Erbium -dn con LDA+U. a) DOS total para el Erbium. b) DOS del orbital f para el Erbium.

## Fenómeno 2

Dado que la interacción Coulómbica  $U$  se aplicó a los orbitales de la capa  $f$ , se observó en el caso del Lutecio( $4f^{14}$ ), cuya capa se encuentra totalmente llena, que no sufre alteraciones la densidad de estados total y del orbital  $f$  para sus electrones  $\alpha$  y  $\beta$  como se muestra en la figura 5.13

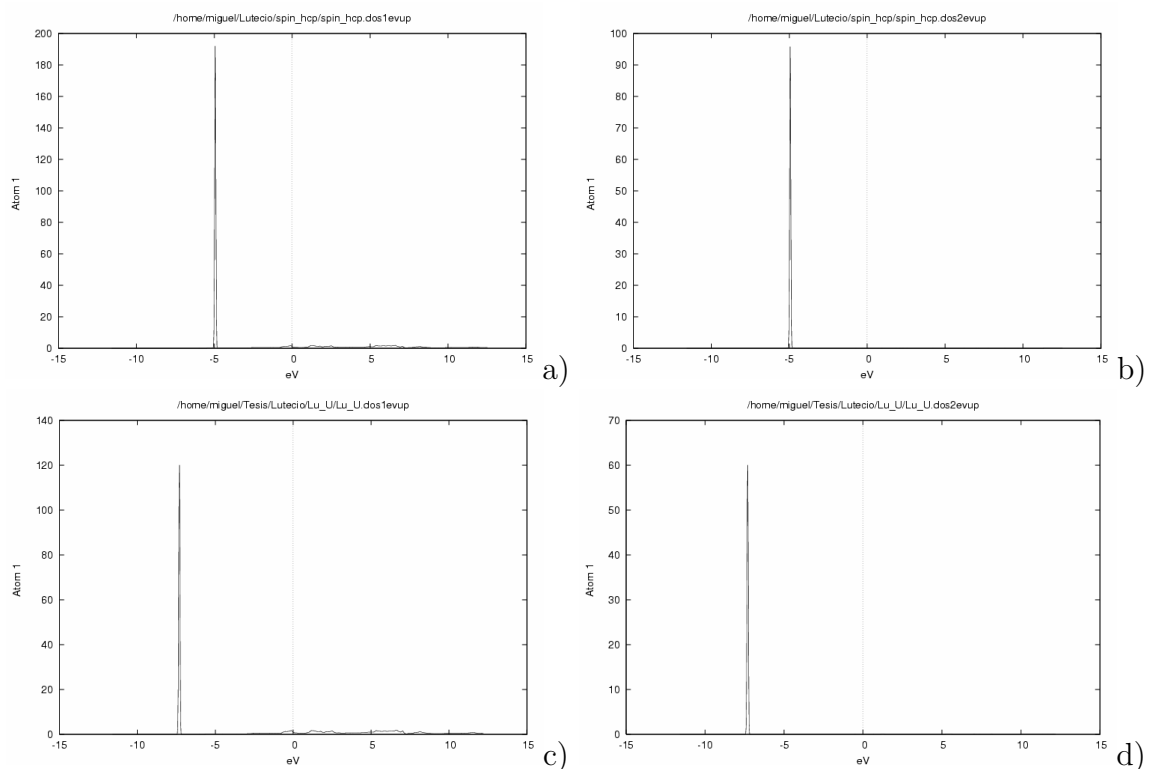


Figura 5.13: DOS total y orbital  $f$  para el Lutecio -up con LSDA y LDA+U. a) DOS total -up LSDA. b) DOS del orbital  $f$  -up LSDA. c) DOS total -up LDA+U. d) DOS del orbital  $f$  -up LDA+U.

Las gráficas muestran que para este elemento los métodos LSDA y LDA+U generan un mismo comportamiento de la densidad de estados; sin embargo, esta densidad no se encuentra en el mismo rango de energía dado que el método LDA+U acentúa dicho fenómeno. Al aplicar el método LDA+U, el conteo de estados por unidad de energía cambia cuando se añade la interacción  $U$  en el hamiltoniano, pues se calcula aparte del resto de las capas electrónicas. Además, la interacción coulómbica  $U$  corrige el doble conteo de interacción electrónica que tiene como defecto natural el LDA. Finalmente se puede ver que un electrón que intente penetrar a este orbital necesita más energía de la que se calculó usando el método LSDA.

### Fenómeno 3

Al analizar las gráficas obtenidas de la densidad de estados del orbital  $f$  para cada lantánido se observó que el máximo del DOS varía. Se tomaron al Praseodimio (59), Gadolinio (64), Terbio (65) y Erblio (68) con estructura hexagonal para hacer el análisis de este fenómeno. Los valores máximos que se observan en las gráficas 5.15 son aproximadamente  $40 \pm 2.5$ ,  $45 \pm 2.5$ ,  $50 \pm 2.5$  y  $70 \pm 2.5$  estados por unidad de energía respectivamente. Una posible explicación es la relación que puede haber entre este valor y el tamaño de red definido por los datos de la tabla 5.5. Se observa que conforme disminuye el volumen de la celda unitaria aumenta la densidad de estados por unidad de energía.

|             |    |        |    |        |
|-------------|----|--------|----|--------|
| Praseodimio | a= | 3.669  | c= | 5.920  |
| Gadolinio   | a= | 3.629  | c= | 5.796  |
| Terbio      | a= | 3.6010 | c= | 5.6936 |
| Erblio      | a= | 3.550  | c= | 5.590  |

Tabla 5.5: Parámetros de red para elementos seleccionados.

Así mismo, al observar la estructura de bandas de energía para estos lantánidos se puede apreciar que las bandas que definen los máximos de la densidad de estados del orbital se encuentran de manera muy acostada en comparación con las bandas de otros orbitales. La teoría de bandas expone que entre más acostada se encuentre la banda mayor será la masa efectiva del electrón; con esto se generan orbitales más localizados y una mayor densidad de estados para el rango de energía. La figura 5.14 muestra las bandas de energía del Gadolinio y el Terbio como ejemplo de lo dicho anteriormente.

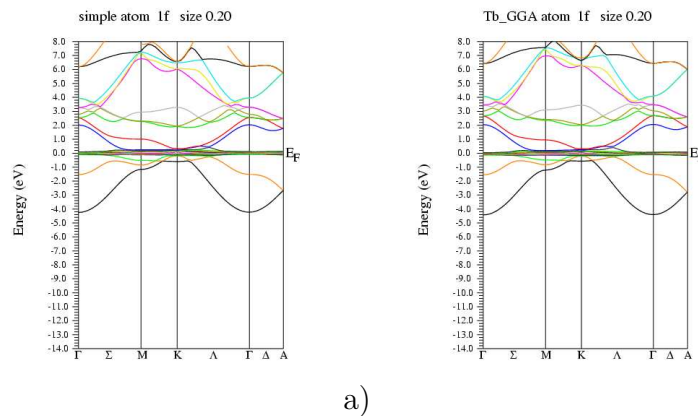


Figura 5.14: Estructura de bandas de energía del orbital  $f$  con LDA. a) BS del orbital  $f$  para el Gadolinio. b) BS del orbital  $f$  para el Terbio.

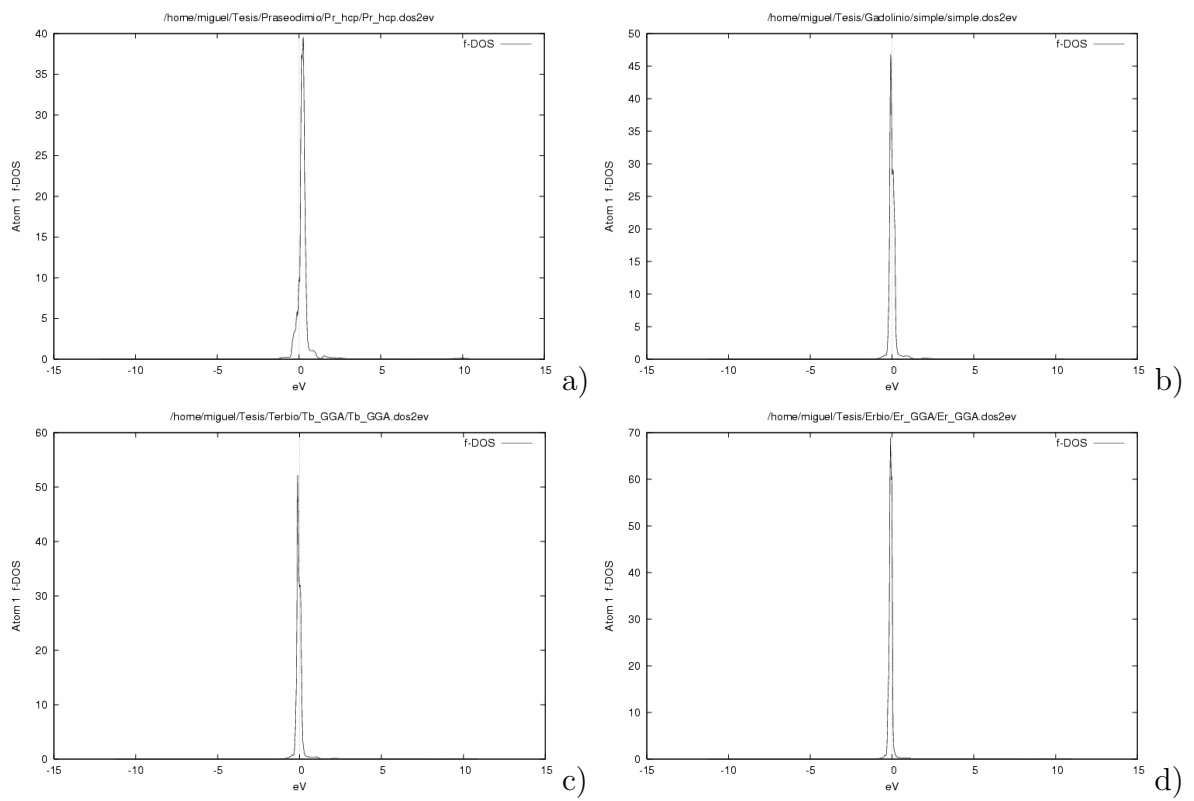


Figura 5.15: Densidad de Estados del orbital f con el método LDA. a) DOS del orbital f para el Praseodimio. b) DOS del orbital f para el Gadolinio. c) DOS del orbital f para el Terbio. d) DOS del orbital f para el Erbion.

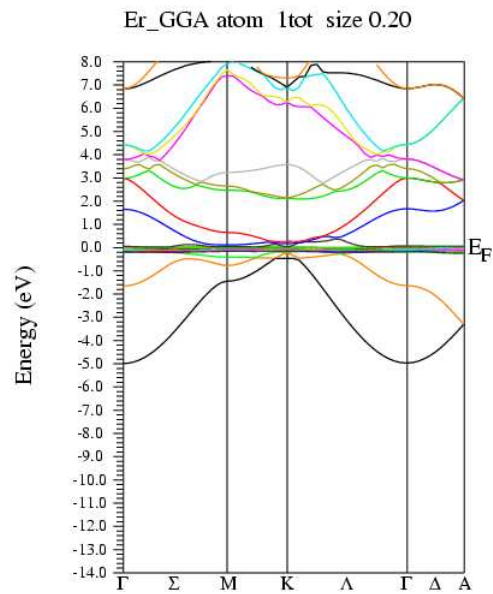
### 5.3.2. Bandas de Energía

La estructura de bandas de energía describe los niveles de energía de un electrón dentro de un potencial periódico en términos de una familia de funciones continuas  $\epsilon_{n,k}$ , cada una con la periodicidad de la red. Es decir, para cada  $n$ , el conjunto de niveles electrónicos especificados por  $\epsilon_{n,k}$  se denomina banda de energía. La familia de funciones  $\epsilon_{n,k}$  son los valores propios del Hamiltoniano cuyas soluciones son funciones de Bloch.

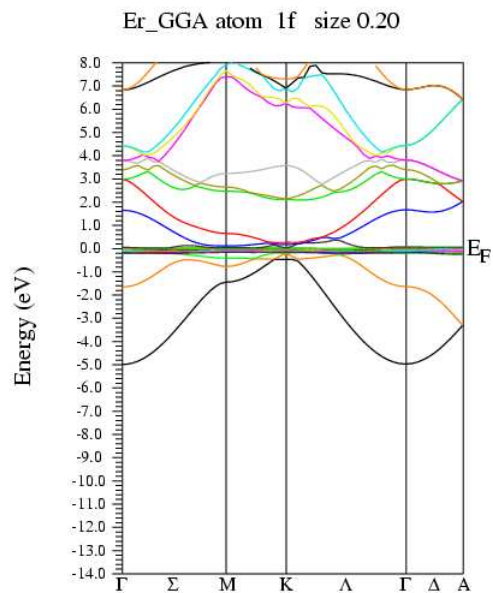
Es importante resaltar que en las gráficas siguientes se observa el comportamiento de las bandas de energía de los electrones en la capa  $f$  como un conjunto de bandas horizontales en distintos niveles de energía según sea el método utilizado. En esta sección se refiere a dichas bandas como bandas principales.

En la figura 5.16 se muestran las bandas de energía generadas por el programa *spaghe-tti* con el método LDA y un potencial GGA. En ésta se puede observar la característica principal de los metales con orbitales  $f$  muy localizados al tener un gran número de bandas de energía alrededor del nivel de Fermi. El esquema utilizado para representar la estructura de bandas de energía es el reducido, donde las letras griegas ( $K$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ ,  $\Gamma$ , entre otras) representan ciertas direcciones de alta simetría dentro de la primera zona de Brilluion.

La concentración considerable de bandas de energía alrededor del nivel de Fermi se puede asociar con la densidad de estados (figura 5.8) en la energía de Fermi obtenida con el mismo método. Dicha asociación se puede hacer tanto para la estructura de bandas totales (figuras 5.8-a y 5.16-a) como para el orbital  $f$  (figuras 5.8-b y 5.16-b).



a)



b)

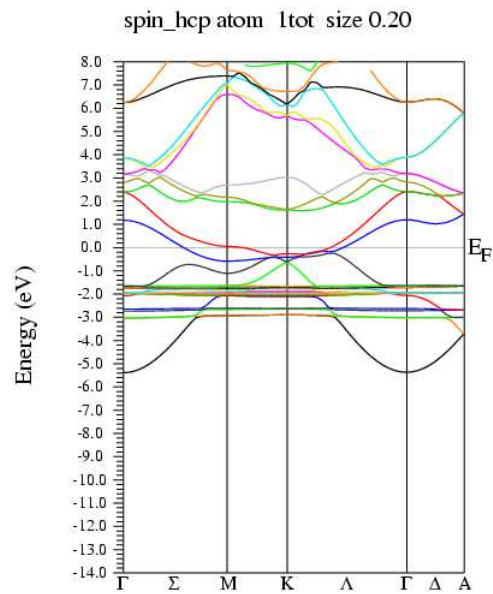
Figura 5.16: Estructura de Bandas total y orbital f para el Erblio con LDA. a) Bandas de Energía total para el Erblio. b) Bandas de Energía del orbital f para el Erblio.



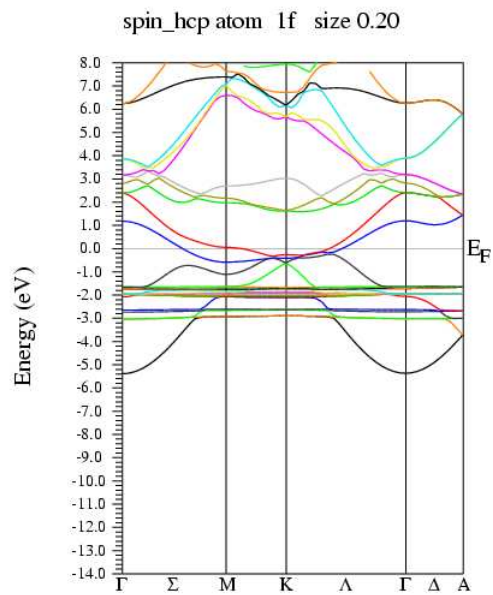
En la figura 5.17 se muestran las bandas de energía total y del orbital  $f$  para electrones  $\alpha$  dentro del átomo de Erblio. En ésta se puede observar que las bandas de energía calculadas para el átomo total y para el orbital  $f$  son prácticamente iguales dado que sus diferencias no son apreciables a simple vista. Se generan, a diferencia del método LDA, dos bandas de energía principales en un rango de aproximadamente  $1.5 (\pm 0.1)$  eV en una energía menor a la energía de Fermi. La banda de mayor energía se encuentra aproximadamente  $1.6 (\pm 0.1)$  eV por debajo del nivel de Fermi, lo cual se puede relacionar con la densidad de estados (figura 5.9) para el mismo caso debido a que el estado ocupado del orbital  $f$  presenta el mismo comportamiento.

Del mismo modo, la figura 5.18 revela la estructura de bandas de energía para los electrones  $\beta$  con el método anterior. Las bandas de energía para estos electrones se encuentran alrededor de la energía de Fermi debido a que la capa  $f$  se encuentra parcialmente ocupada. Se generan cuatro bandas principales en un intervalo de energía de  $(-1,1)$  eV. Se puede apreciar que una de las bandas se encuentra sobre el nivel de Fermi y otras dos en una energía menor.

Se puede observar una relación entre la estructura de bandas de energía y la densidad de estados para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  en este método. Se generan dos bandas principales de energía para electrones  $\alpha$  mientras que en el análisis de la densidad de estados se pueden observar dos grupos principales de estados aproximadamente en el mismo rango de energía. De igual forma, para los electrones  $\beta$  se aprecia el mismo fenómeno con cuatro bandas principales de energía. En este caso, la tercera banda de energía y el tercer grupo de estados se ubican aproximadamente sobre el nivel de Fermi. Las bandas de energía y la densidad de estados generado sobre el nivel de Fermi son muy parecidas para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ .

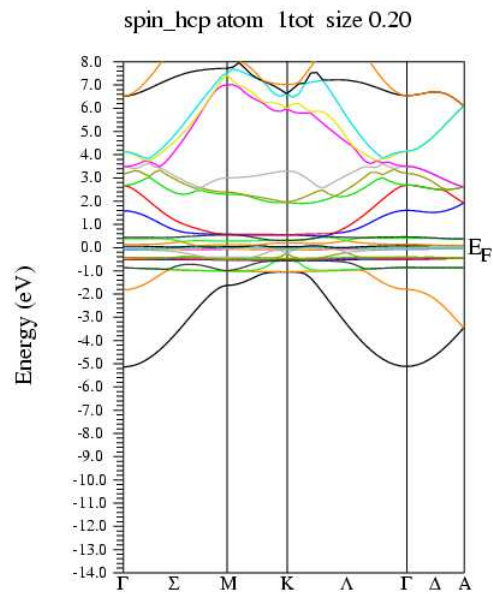


a)

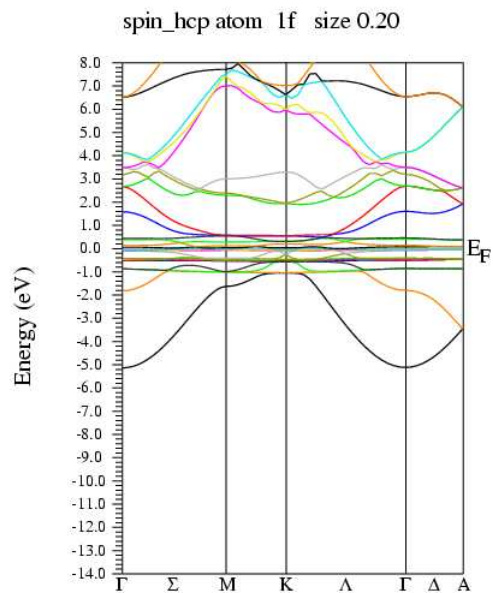


b)

Figura 5.17: Estructura de Bandas total y orbital f para el Erbio -up con LSDA. a) Bandas de Energía total para el Erbio. b) Bandas de Energía del orbital f para el Erbio.



a)



b)

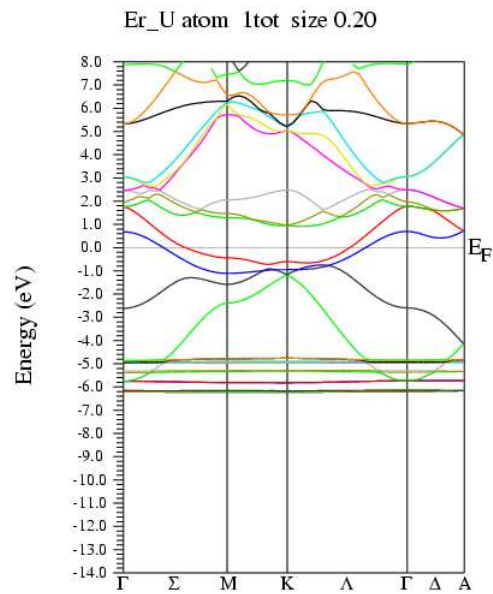
Figura 5.18: Estructura de Bandas total y orbital f para el Erbio -dn con LSDA. a) Bandas de Energía total para el Erbio. b) Bandas de Energía del orbital f para el Erbio.

## CAPÍTULO 5. CÁLCULOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LANTÁNIDOS 68

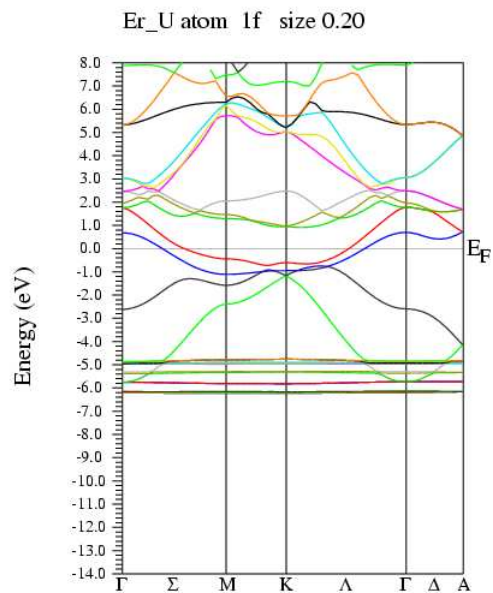
Las figuras 5.19 y 5.20 muestran las bandas de energía total y del orbital  $f$  para electrones  $\alpha$  y  $\beta$  dentro del átomo de Erblio. En la primera se puede observar que las bandas de energía calculadas para el átomo total y para el orbital  $f$  son prácticamente iguales. En ésta se generan cuatro bandas de energía principales en un rango de aproximadamente  $1.6 (\pm 0.1)$  eV en una energía menor a la energía de Fermi. La banda principal de mayor energía se encuentra aproximadamente  $5.0 (\pm 0.1)$  eV por debajo del nivel de Fermi.

Del mismo modo, la figura 5.20 revela la estructura de bandas de energía para los electrones  $\beta$  con el método anterior. Las cuatro bandas principales de energía generadas para estos electrones se encuentran por debajo de la energía de Fermi en un intervalo de energía de  $(-4, -2.2) (\pm 0.1)$  eV. Se puede apreciar las bandas se encuentran por debajo del nivel de Fermi. No hay diferencia apreciable entre las bandas con energías superiores a la energía de Fermi de los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ .

Al utilizar el método LDA+U no se puede observar una relación entre la estructura de bandas de energía y la densidad de estados para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ ; los rangos de energía en los cuales se encuentran las bandas en relación con los valores obtenidos de la densidad de estados varían. Únicamente se puede observar que se genera el mismo número de bandas principales de energía y máximos del DOS para este método. Así mismo, las bandas de energía y la densidad de estados generado sobre el nivel de Fermi no son para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  del orbital  $f$ .

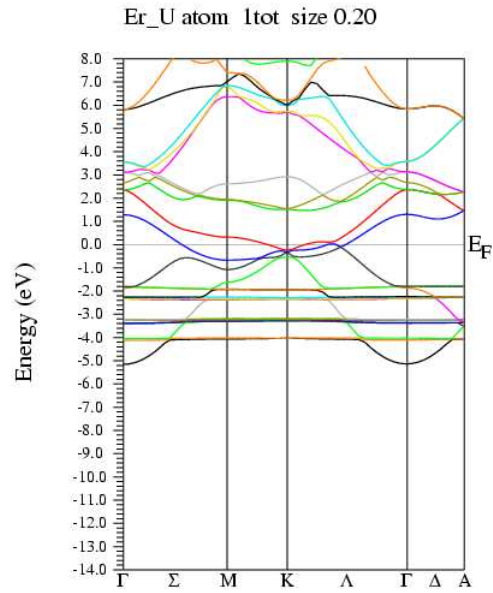


a)

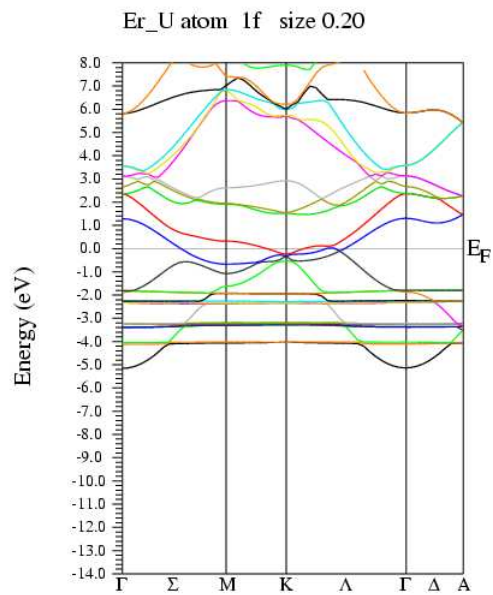


b)

Figura 5.19: Estructura de Bandas total y orbital f para el Erblio -up con LDA+U. a) Bandas de Energía total para el Erblio. b) Bandas de Energía del orbital f para el Erblio.



a)



b)

Figura 5.20: Estructura de Bandas total y orbital f para el Erblio -dn con LDA+U. a) Bandas de Energía total para el Erblio. b) Bandas de Energía del orbital f para el Erblio.