

Estructura electrónica del USb: I. Un estudio ESOCS, FP-LAPW y LMTO-ASA

E. Chigo-Anota¹

Facultad de Ciencias Químicas-Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Blvd. 14 Sur, 6303, Puebla, Pue., 72570, Puebla, México

A. Flores-Riveros y J. F. Rivas-Silva²

Instituto de Física "LRT", Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue., 72570, México

En este trabajo se hace un cálculo *ab-initio* (o de primeros principios) de la estructura electrónica del compuesto intermetálico USb, usando para esto los métodos ESOCS (Electronic Structure of Close Packed Solids), FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Planewaves) y LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation) dentro de la teoría DFT (Density Functional Theory). Se obtiene la geometría óptima, densidad de estados, estructura de bandas, absorción teórica del sistema y se comparan los resultados obtenidos con las tres metodologías. Éste trabajo está encaminado al posterior estudio del comportamiento como material fermiónico pesado de este material.

Descriptor: Cálculos *ab-initio*, Compuesto intermetálico, Fermión pesado

We present here *ab-initio* calculations of the electronic structure of the intermetallic compound uranium antimonide (USb), using solid state methods such as ESOCS (Electronic Structure of Close Packed Solids), FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Planewaves), and LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation) in the framework of DFT (Density Functional Theory) theory. We obtained the optimal geometry, density of states, band structure, and theoretical absorption of the systems. The results are compared among the different techniques. This work is aimed to the future study of the behavior as a heavy fermionic material of USb.

Keywords: *Ab-initio* calculations, Intermetallic compound, Heavy fermion

PACS: 31.15.Ar, 31.15.Ew, 31.15.Ne

1. Introducción

Los sistemas con electrones *f* correlacionados tienen un amplio rango de comportamiento, variando su carácter desde *casi localizados* hasta *casi itinerantes*. Motivado por ello, las técnicas usadas para calcular la hibridación y la interacción de intercambio de Coulomb en estos sistemas se han desarrollado tomando distintos puntos de vista, como el de *enlace fuerte* para sistemas que son muy localizados, tales como los compuestos de Cerio (donde los electrones de interés son los *4f*) y desde el *punto de vista de la teoría de bandas* para sistemas casi itinerantes[1], tales como los compuestos de actínidos (donde los importantes son los electrones *5f* del uranio, por ejemplo.)

Un análisis previo del compuesto USb se presentó anteriormente, en el contexto de la Química Cuántica usando el programa molecular GAUSSIAN 98, calculando sus parámetros energéticos, sus niveles de energía, ancho de bandas, etc., usando el modelo de clusters[2]. El USb (estructura cúbica tipo NaCl con grupo espacial 225[3], véase la Tabla I) es un compuesto intermetálico y se considera un sistema compuesto de fermiones pesados. En general estos materiales a bajas temperaturas presentan propiedades interesantes en su calor específico, susceptibilidad magnética, etc., sucediendo que sus electrones se comportan como casi-libres pero con una gran masa efectiva[9]; ejemplos de ellos son los compuestos con Ce y U.

En el presente trabajo se realiza un estudio *ab-initio* como primer paso para calcular la estructura electrónica del USb utilizando para ello la metodología **ESOCS** (Electronic Structure of Close Packed Solids, en adelante ESOCS)[4], **FP-LAPW** (Full Potential-Linearized Augmented Planewaves, en adelante FP-LAPW)[5] y **LMTO-ASA** (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation, en adelante LMTO-ASA)[6] dentro de la teoría **DFT** (Density Functional Theory, en adelante DFT) [7]. Todo esto para permitir un estudio más detallado posterior de su comportamiento como sistema fermiónico pesado[8] usando aproximaciones tales como **LDA+U** (Local Density Approximation + Hubbard correction term) [9], **GW**[10], etc. En el presente trabajo se reportan la optimización de la geometría del sistema, las densidades de estado, la estructura de bandas, la absorción etc., y se comparan los resultados entre las tres metodologías antes mencionadas.

2. Metodología

Entre los métodos que resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) en la teoría DFT[7] (provenientes de la ecuación de Bloch para sólidos) se encuentran los métodos lineales como el **ESOCS** implementado en el programa Cerius²[4], **FP-LAPW** implementado en el programa **WIEN97**[2], y el **LMTO-ASA**[2]. El *primer método* es utilizado en sistemas de capa cerrada y está basado en las aproximaciones **LSDA** (Local Spin Density

¹ e-mail: echigoa@sirio.ifuap.buap.mx

² e-mail: rivas@sirio.ifuap.buap.mx

Approximation, con una funcional local de electrones que toma en cuenta el espín) y ASA (Atomic Sphere Approximation, aproximación esférica sin zona de electrones libres en la estructura muffin-tin). Se aclara que también es útil para sistemas de capa abierta (como lo es el presente caso), donde el procedimiento para su generalización consiste en poner esferas vacías (pero con funciones de onda asociadas) en la región intersticial para satisfacer la condición ASA y con esto tener el volumen cubierto de celda correcta.

Sus áreas de aplicación son: la obtención de propiedades estructurales de sólidos, elásticas, magnéticas, ópticas, etc. Las funciones orbitales usadas por ESOCS son del tipo LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) dadas en términos de funciones Hankel esféricas y Bessel. El *segundo* también es un procedimiento para resolver dichas ecuaciones KS para la densidad del estado base, energía total y energía de los orbitales del sólido introduciendo un conjunto base con simetría esférica (solución dentro de las esferas del muffin-tin) y ondas planas (en la región intersticial, aquí si hay región de este tipo). Cuenta con las aproximaciones LDA(LSDA) y GGA (Generalized Gradient Approximation, funcional con corrección del gradiente de la densidad) para el potencial V_{xc} . Y en el *tercero*, la idea principal al igual que los métodos anteriores, es hacer que la celda unitaria sea dividida en esferas *muffin-tin traslapadas* (con un traslape máximo de 15% para que se considere un cálculo aceptable) y una región intersticial, con el potencial de simetría esférica dentro de las esferas y constante en la región intersticial. Por otro lado, los orbitales muffin-tin dependen de la energía para linearizar a las funciones de onda con respecto de la energía. En este tipo de aproximación el potencial V_{xc} usado es de von Barth-Hedin[12] o el de Ceperly-Alder[13] y empleando también correcciones de gradiente del tipo Langreth-Mehl-Hu y Perdew-Wang [14].

Tabla 1. Parámetros del USb usados en los cálculos.

Átomos equivalentes	no Posiciones cristalográficas	RMT ^a (u.a.)	Carga (u.a.)
U(1)	(0.0, 0.0, 0.0)	2.0	1.0214
Sb(1)	(0.5, 0.5, 0.5)	2.0	0.2714
2E	(0.25,0.25,0.25)	-	-0.6464*

*Carga de la esfera sin núcleo para cumplir la condición ASA.

^a Valores usados por el programa WIEN97.

Tabla 2. Parámetros optimizados del USb usando WIEN87.

Compuesto	LDA (Å)	GGA (Å)	ERROR (%)
USb	5.92	6.028	4.47/2.69

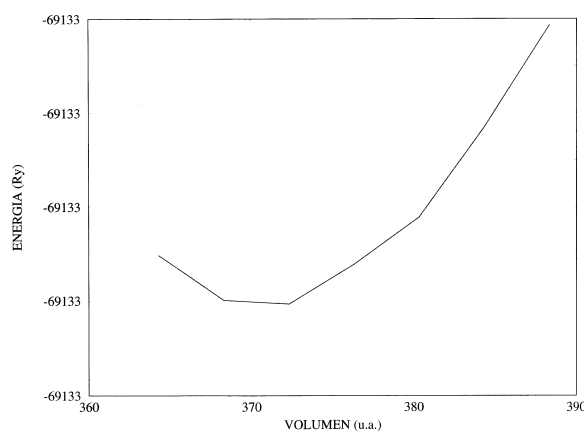


Figura 1. Curva de Energía contra Volumen en el USb resolviendo la ecuación de estado de Murnaghan. $V_{\min}=368$ u.a., $E_{\min}=-69133.1329$ Ry.

3. Resultados y Discusión

Como punto de partida se optimiza la geometría del sistema cristalino (con valor experimental del parámetro de celda $a=6.191\text{Å}$) utilizando para esto el programa WIEN97, donde se calcula la curva de volumen contra energía, resolviendo la ecuación de estado de Murnaghan[15], Fig. 1. Ahora bien, para este cálculo se hizo un barrido de 1000 a 8000 puntos k tomados en toda la zona de Brillouin a lo largo de las tres direcciones (K_x , K_y , K_z), dando mejores resultados con 1000 puntos para el LDA y 2197 puntos para el GGA. Por otro lado, las densidades de estados electrónico (DOS) tanto parciales como totales en las tres aproximaciones usadas aquí son presentadas en las figuras de la 2 a la 6.

Observamos en todas ellas al nivel de Fermi centrado en la banda que corresponde a los estados f del uranio principalmente, con una pequeña contribución al DOS total de los estados d del Sb. Dentro de esa banda se observa aun niveles desocupados a la derecha y ocupados a la izquierda del nivel de Fermi, lográndose con esto las condiciones para una posible conducción en presencia de algún campo eléctrico.

Apoyándonos también en la estructura de bandas (EBs), figuras de la 7 a la 9, se confirma el comportamiento metálico del compuesto. Se nota aquí que la EB obtenida por el ESOCS es una densidad de bandas más alta que las obtenidas con FP-LPAW y LMTO-ASA, debido a que tal aproximación es "all electron" (i.e considera todo los electrones del átomo, sin usar pseudopotenciales), en comparación con las restantes metodologías. La duda sobre estos resultados aparece debido a que los métodos DFT no toman en cuenta correctamente ni la autoenergía de los electrones ni la alta correlación electrónica que aparece en las capas de valencia del tipo f . Por ello, todo requiere de un tratamiento posterior, con alguna técnica que si contemple éstas últimas características (ej. LDA+U).

Adicionalmente, se muestra la curva de la absorción teórica (Fig. 10) del material calculada usando ESOCS, donde se observa que el material empieza a absorber a partir de cero,

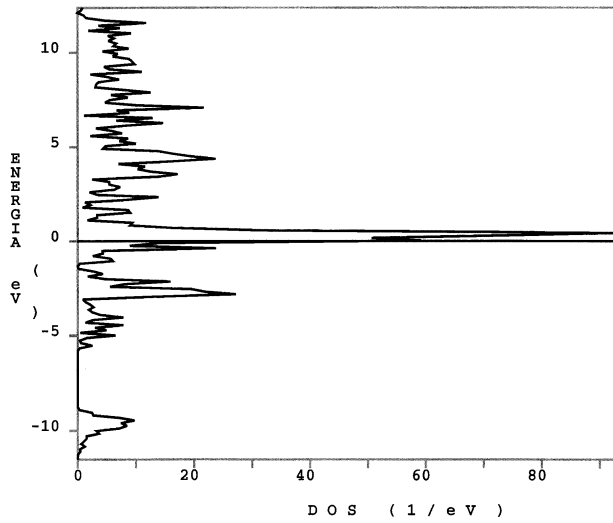


Figura 2. Densidad de Estados total para el USB obtenida usando Cerius² en la aproximación ESOCS.

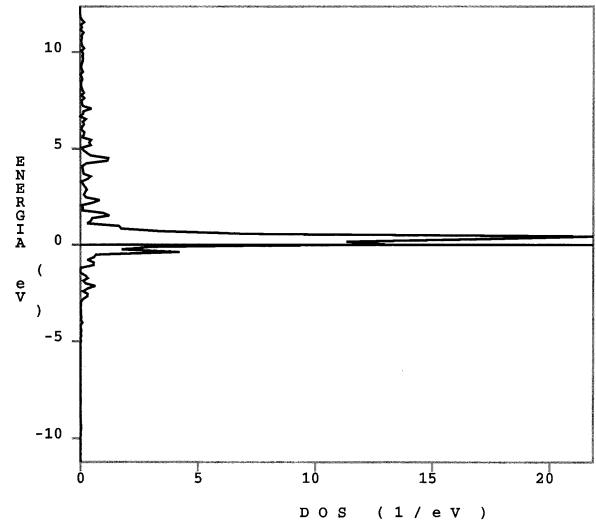


Figura 5. Densidad de Estados parcial (estados *f* del uranio) para el USB obtenida usando Cerius² en la aproximación ESOCS.

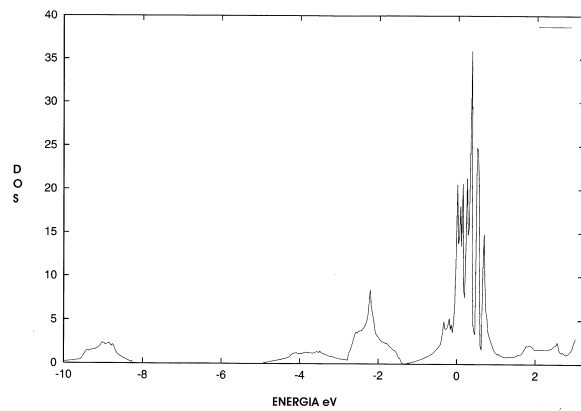


Figura 3. Densidad de Estados total para el USB obtenida usando WIEN97 en la aproximación FP-LAPW.

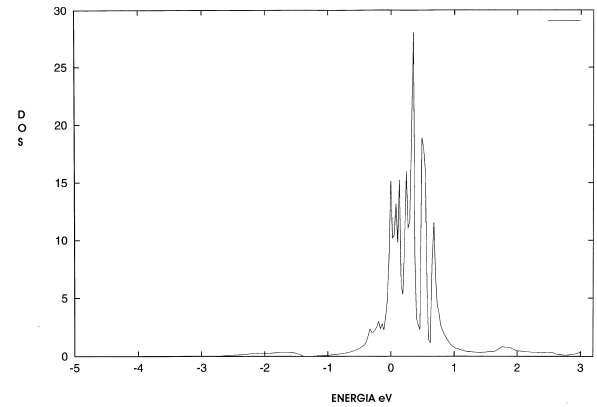


Figura 6. Densidad de Estados parcial (estados *f* del uranio) para el USB obtenida usando WIEN97 en la aproximación FP-LAPW.

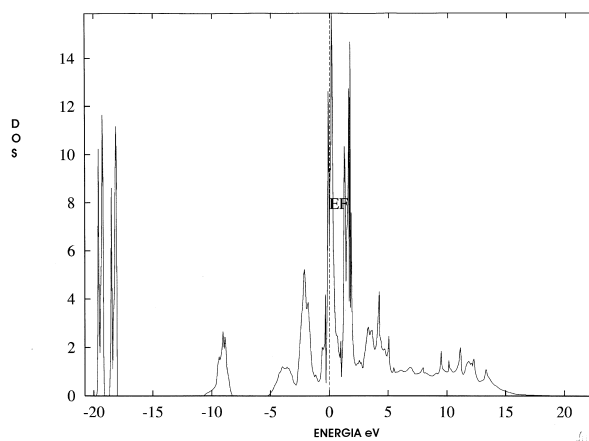


Figura 4. Densidad de Estados total para el USB obtenida usando LMTO-ASA.

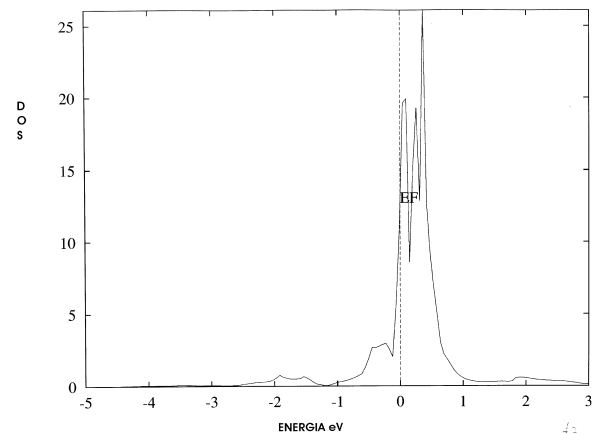


Figura 7. Densidad de Estados parcial (estados *f* del uranio) para el USB obtenida usando LMTO-ASA.

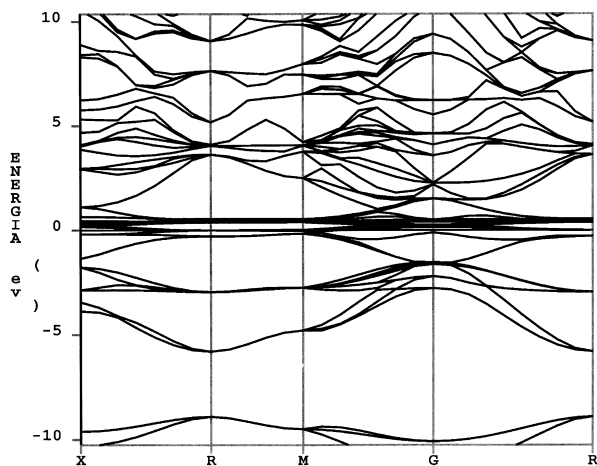


Figura 8. Estructura de Bandas obtenida por el Cerius² para el USB en la aproximación ESOCS.

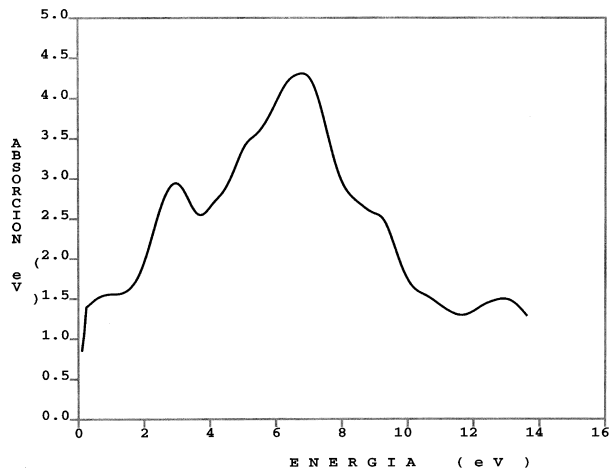


Figura 11. Absorción teórica del USB obtenida usando el programa Cerius² en la aproximación ESOCS.

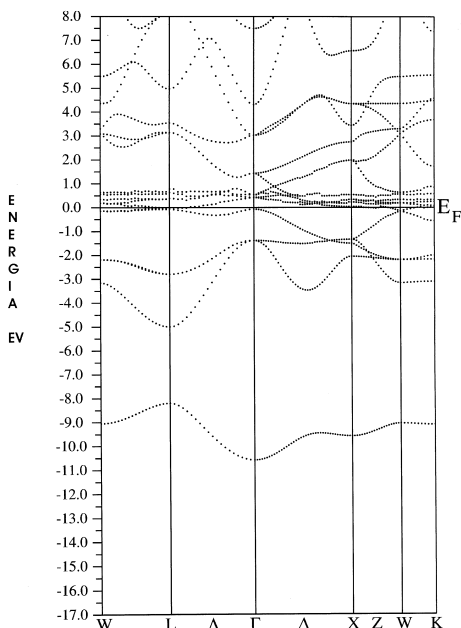


Figura 9. Estructura de Bandas para el USB obtenida por el WIEN97 en la aproximación FP-LAPW.

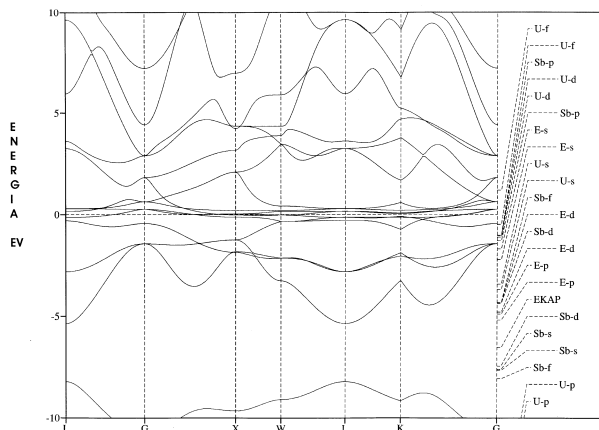


Figura 10. Estructura de Bandas para el USB calculada en la aproximación LMTO-ASA.

con picos correspondientes a transiciones ópticas en 2.8 y 6.5 eV (siendo este ultimo el pico máximo) corroborándose una vez mas el comportamiento metálico del material.

4. Conclusiones

Se puede observar de la Tabla II que el método GGA es el que obtiene el valor más cercano al valor experimental en el cálculo del parámetro de celda para este caso particular, de acuerdo con los cálculos del WIEN97.

Por otro lado, se concluye que según las metodologías ESOCS, FP-LAPW y LMTO-ASA, que la DOS tanto total como parcial nos determina un comportamiento metálico para el material, donde la mayor contribución nos la dan los orbitales *f* del uranio, resultado obtenido en el parámetro de celda optimizado. Además, se tiene un pequeño gap de energía interno (en el rango de -6.0 a -8.9 eV aproximadamente), y que los estados *d* del Sb contribuyen a formar los picos de la DOS total que aparecen junto a ese gap, abajo del nivel de Fermi

El comportamiento obtenido por las EBs en dichas aproximaciones es de carácter metálico como en las gráficas obtenidas de la DOS.

Se espera hacer el estudio posterior a este compuesto intermetálico, usando la metodología LDA+U para tomar en cuenta el efecto de la alta correlación de los electrones de valencia, en particular con funcionales que tomen en cuenta el espín (LSDA, GGS) y poder estudiar el comportamiento magnético del sistema.

Agradecimientos

Se agradece al Centro de Computo del Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por el apoyo prestado para realización de este trabajo.

Trabajo apoyado por CONACYT (Proyecto No. 32213-E) y Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de

la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (VIEP, proyecto **II-60G01**)

Referencias

- [1] Q. G. Sheng, B. R. Cooper, and S. P. Lim, *Phys. Rev. B* **50**, 9215 (1994).
- [2] E. Chigo-Anota y J. F. Rivas-Silva, *Cálculo de los parámetros energéticos para el estudio del material antiferromagnético USb (1MB9)*, **XLII Congreso Nacional de Física**, Villahermosa, Tab., México, Noviembre de 1999.
- [3] Ralph W. G. Wyckoff, *Crystal Structure Vol. 1*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1982).
- [4] *Manual de ESOCS*, Cerius² Versión 4.2 Matsci, Molecular Simulations Inc. (2000).
- [5] D. J. Sing, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic (1994).
- [6] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975), H. L. Skriver, *The LMTO method*, Springer-Verlag Berlin (1984), O. Jepsen, G. Krier, A. Burkhardt, and O. K. Andersen, *The TB-LMTO-ASA program*, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany (1995).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964), W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1143 (1965)).
- [8] Las características del fermion pesado pueden ser encontradas en la tesis doctoral de U. Lundin: *Physics of Strong Correlations in Electronic Structure and Model Calculations*, www.fysik4.fysik.uu.se/~urban/, Uppsala, Sweden (2000).
- [9] V. I. Anisimov, F. Aryatesiawan, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [10] F. Aryatesiawan and O. Gunnarson, *Cond-mat/9771013 V1* (1997).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *User's Guide WIEN97*, Viena, Austria (1999).
- [12] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1975).
- [13] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1996).
- [15] En el capítulo 9 sec. 9.3 del *Manual de WIEN97* se puede obtener una revisión del programa que hace este tipo de cálculo de la ecuación de estado de Murnaghan.