

Estructura electrónica del compuesto intermetálico CeFeGe₃

E. Chigo-Anota

Posgrado en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Blvd. 14 Sur 6301, C. P. 72570. C.U., Puebla, Pue, México

J. F. Rivas-Silva*, A. Bautista-Hernández** y A. Flores-Riveros
Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Av. San Claudio y 18 Sur, Apdo. Postal J-48, 72570, Puebla, Pue., México.

Realizamos cálculos *ab-initio* (o de primeros principios) para hallar la geometría óptima del compuesto ternario CeFeGe₃ (usando el programa CASTEP (CAMbridge Serial Total Energy Package) la cual hace uso de los pseudopotenciales ultrasuaves, implementado en el programa Cerius²).

Posteriormente, mediante el método LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation) implementado en el código TB-LMTO-ASA, dentro de la teoría DFT (Density Functional Theory) se investiga la estructura electrónica de dicho compuesto, calculando para ello, la densidad de estados (DOS) y la estructura de bandas (EB). Además se realiza un breve estudio del comportamiento magnético de dicho compuesto. Esta etapa preliminar de estudio se realiza para una mejor comprensión del material como compuesto Kondo.

Descriptor: Cálculos ab-initio; Aproximación LMTO-ASA; Compuesto Intermetálico; Compuesto Kondo

We perform *ab-initio* calculations (first principles) to find the optimal geometry of the ternary compound CeFeGe₃ (using the CASTEP (CAMbridge Serial Total Energy Package) program and the soft pseudopotentials theory, implemented in the Cerius² program).

Thereinafter, through the LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation) method implemented in the Stuttgart's TB-LMTO-ASA code in the framework of the DFT (Density Functional Theory) theory is investigated the electronic structure of the intermetallic compound, calculating for this, the density of states (DOS) and the band structure (BS) of the system. Furthermore is accomplished a short magnetic behavioral study of said compound. This work is aimed to the future study of the CeFeGe₃ material and its behavior as a heavy fermion.

Keywords: ab-initio calculations; LMTO-ASA approximation; intermetallic compound; Kondo Compound

PACS: 31.15.Ar; 31.15.Ew; 71.27+a

1. Introducción

Los compuestos de electrones pesados (el nombre de fermión pesado proviene del hecho de que γ (coeficiente del calor específico) sea del orden de $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ en comparación con metales simples que es del orden de $\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$, implicando esto a su vez una gran masa efectiva m^* el cual es varios cientos de veces la masa del electrón libre)[1] han sido estudiados desde hace mucho tiempo; estos se pueden clasificar en dos grupos: los compuestos de Kondo concentrado (CK) y los compuestos

de valencia intermedia (VI)[2] dependiendo de la posición del nivel $4f$ o $5f$ relativo al nivel de Fermi. Los compuesto CK tienen una valencia entera bien definida a altas temperaturas en comparación con la temperatura Kondo (intensidad con la que se mide dicho efecto Kondo, mecanismo que se presenta en metales cuando se tiene una impureza magnética) T_k ($T \gg T_k$), pero a muy bajas temperaturas ($T \ll T_k$) entran en un estado de líquido de Fermi[3] con reducción del momento magnético. Por otro lado, los compuesto VI no poseen una valencia entera a temperatura ambiente como resultado de la fuerte hibridación entre los electrones $4f$ y los electrones de

Tabla 1. Parámetros usados para los cálculos de la Estructura Electrónica en el ternario utilizando el código TB-LMTO-ASA.

Compuesto CeFeGe ₃	Posición Cristalográfica	Radio de la esfera Muffin-Tin (u.a.)
Ce	(0.0, 0.0, 0.0)	4.1077
Fe	(1.0, 1.0, 0.66)	2.4566
Ge ₁	(0.5, 0.0, 0.25)	2.5320
Ge ₂	(1.0, 1.0, 0.42)	2.6284
*E ₁	(0.1224, 0.1224, 0.5684)	1.1281
E ₂	(0.1224, -0.1224, 0.5684)	1.1281
E ₃	(-0.1224, 0.1224, 0.5684)	1.1281
E ₄	(-0.1224, -0.1224, 0.5684)	1.1281

*Posiciones de las esferas vacías para cumplir la condición ASA en la aproximación LMTO-ASA.

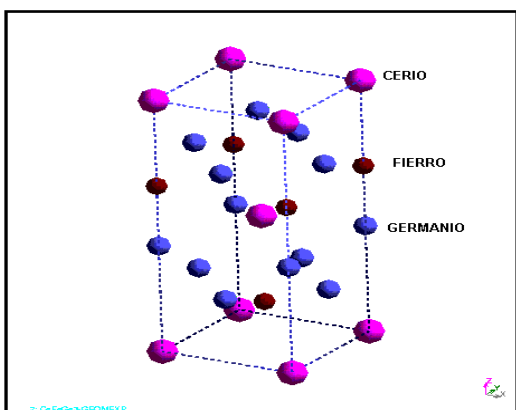


Figura 1. Estructura tetragonal del CeFeGe₃ (con grupo espacial 107).

CELDA UNITARIA CONVENCIONAL EN EL ESQUEMA LMTO-ASA

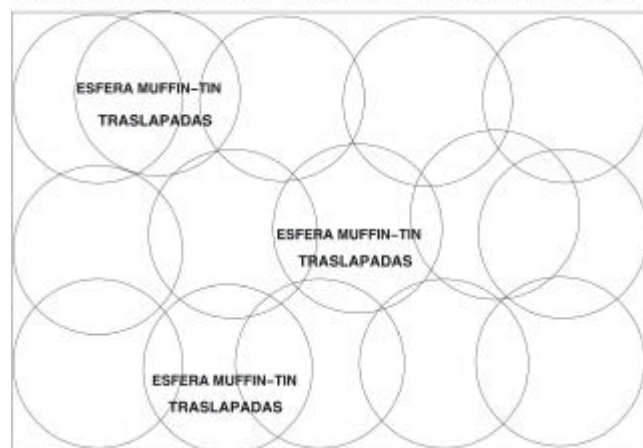


Figura 2. Celda Unitaria donde se consideran esferas *muffin-tin* traslapadas para cumplir las condición ASA en la aproximación LMTO-ASA.

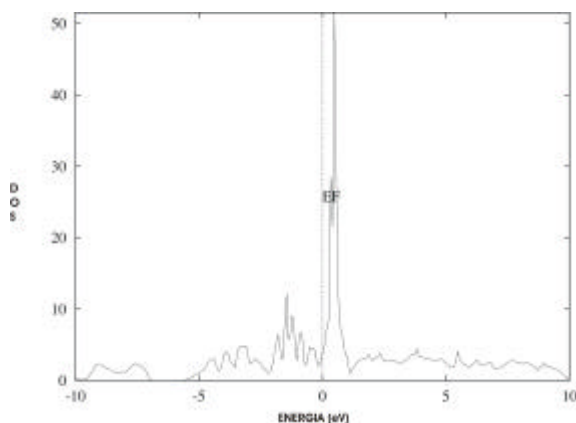


Figura 3. Densidad de estado total del CeFeGe₃ obtenida mediante el código TB-LMTO-ASA.

conducción por la proximidad anómalo del nivel *4f* al nivel de Fermi.

Por otro lado, el compuesto aquí estudiado CeFeGe₃[4] al parecer posee los dos comportamientos: una T_k alta del orden de 100 K y una valencia entera para el Ce a temperatura ambiente.

La motivación del estudio de dicho material es debido a que presenta *alta correlación electrónica*[5] (este efecto de alta correlación se presenta cuando la *repulsión Coulombiana* entre electrones inhibe fuertemente su movimiento (es decir, su movimiento esta restringido por la forma misma de los orbitales *f*, por eso se les conoce como electrones localizados) es la que hace que no tengamos el comportamiento adecuado de los materiales que contienen lantánidos (iones de Cerio con electrones *4f*) y actínidos (iones de Uranio o Neptunio con electrones *5f*) principalmente, ejemplos de ellos son: *CeAl₃*, *CeCuSi₂*, *CeCu₆*, *UBe₁₃*, *UCd₁₁*, *U₂Zn₁₇* y *NpBe₁₃*. Además, se presenta en metales orgánicos (conocidos como metales mesoscópicos)[6] y compuestos basados en carbonos como *nanotubos de carbón* (dependiendo de cómo sea enrollado presentan propiedades de *semiconductor* o *metal*[7], *fulerenos*[8]).

En este trabajo se realizan cálculos *ab-initio* (o de primeros principios) para investigar la estructura electrónica del compuesto intermetálico CeFeGe₃ (estructura tetragonal con grupo espacial 107, figura 1) usando teoría del Estado Sólido como lo es la teoría **DFT** (Density Functional Density)[9] en la aproximación **LMTO-ASA** (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation, en adelante LMTO-ASA) implementada en el código **TB-LMTO-ASA** versión 47[10] como primera etapa de estudio, obteniéndose con esto las *densidades de estados* (*total* y *parcial* para el Cerio y Hierro) y *estructura de bandas* (usando la geometría optimizada obtenida del programa **CASTEP** (Cambridge Serial Total Energy Package, en adelante CASTEP) la cual usa teoría de los pseudopotenciales ultrasuaves[11]).

2. Metodología Computacional

La aproximación **LMTO-ASA** tiene la celda unitaria dividida en esferas *Muffin-Tin traslapadas* (figura 2, con un traslape máximo de 15% para que se considere un cálculo aceptable) y el potencial de simetría esférica dentro de las esferas, además de basarse en la condición **ASA** (Atomic Sphere Approximation, aproximación esférica sin zona de electrones libres en la estructura Muffin-Tin) para determinar el volumen correcto de la celda.

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] a nivel **LSDA** (Local Spin Density Approximation, en adelante

Tabla 2. Parámetros de la celda optimizados mediante el programa **CASTEP** implementada en el programa Cerius².

Compuesto Ternario	Parámetros de Red Experimental (Å)	Parámetros de Red Optimizados (Å) con LSDA	Error % para el LSDA	Parámetros de Red optimizados (Å) con GGS	Error % para el GGS
CeFeGe₃	a=b=4.332 c=9.955	a=b=4.1767 c=9.5981	3.71 / 3.72	a=b=4.234 y c=9.73	2.314 / 2.312

propiedades de equilibrio para el plutonio (fase α -Pu)[21] en donde se presenta dicha tendencia del LDA y GGA de estar por debajo del valor experimental) por medio del programa **CASTEP** a nivel **GGS** en el cual se utilizaron 446 puntos k en la zona de Brillouin. Por otro lado, las densidades de Estado (total y parcial) y Estructura de bandas fueron realizadas en la metodología **LMTO-ASA** dentro de la teoría de funcionales de la densidad, en la aproximación **LSDA** usando la parametrización de von Barth-Hedin.

Las gráficas de las densidades de estados (**DOS**) tanto total (figuras 3) como parcial (de los estados *f* del Cerio y estados *d* del hierro, figuras 4 y 5) nos indican un comportamiento metálico de dicho material, dado que tenemos al nivel de Fermi ligeramente desplazado del punto de referencia (banda central).

Este análisis también es apoyado por la gráfica de la **EB** (figura 6) en donde vemos una densa cantidad de bandas al nivel de Fermi debido a los estados *f* del Cerio como se menciona anteriormente. Además con esto se visualiza el comportamiento de *fermión pesado* (para este compuesto $\gamma=150$ mJ/molK² [1,4]) por el material por tener bandas casi horizontales (por lo que su masa tiende a $m \sim 1/\nabla E_{k=\infty}$).

En la literatura[4] se reporta que la mayor contribución magnética se tiene por parte del cerio (siendo la impureza magnética en lo conocemos como el efecto Kondo) el cual es corroborada en estos cálculos teóricos. Por otro lado, el hecho de que se puedan agregar electrones tan fácil al cerio (cuya carga obtenida es de (+2.048) como se observa de la Tabla III) implica que casi no haya repulsión coulombiana *U*, trabajando como ion (-2) en lugar de ion (+3).

Los cálculos a nivel **LSDA** fueron realizados para investigar el comportamiento magnético de dicho material.

El potencial de intercambio-correlación usado fue la parametrización de von Barth-Hedin[12], cuya forma general es

$$v_{xc}^s = A(r_s) \left(\frac{2n_s}{n} \right)^{1/3} + B(r_s),$$

donde *A(n)* y *B(n)* son funciones analíticas.

4. Conclusiones

Los cálculos realizados mediante la aproximación **LMTO-ASA** dentro de la teoría DFT nos demuestran cierta concordancia con los datos reportados en la literatura, esto se observa en la contribución magnética que tiene el cerio (impureza magnética en lo que se conoce como efecto Kondo) a dicho material, comportándose como material no-magnético prácticamente.

Por otro lado la densidad de estados tanto parcial como total junto con la estructura de bandas nos predicen un comportamiento metálico para el compuesto.

Dentro de la simulación computacional utilizada para el **CeFeGe₃**, se trabajará dentro de la aproximación **LDA+U**[22] (Linear Density Approximation + Hubbard term correction) el cual toma en cuenta la correlación electrónica fuerte contenida en los parámetros *U* (parámetro de Coulomb) y *J* (parámetro de intercambio), que de alguna manera no toma en cuenta la teoría DFT convencional (por el hecho de que no remueve la autointeracción, es decir, se implementa la dependencia del orbital en la energía del sistema).

Agradecimientos

Se agradece al **Centro de Cómputo del Instituto de**

Tabla 3. Datos teóricos obtenido por medio de la aproximación **LMTO-ASA**.

Átomo	Momento magnético Parcial (i _B)	Carga parcial (u. a.)
Ce	0.372843	-2.048
Fe	-0.0070806	-0.145357
Ge₁	-0.002353	0.82347
Ge₂	0.002654	0.80635
*E	-0.000084	-0.13767
*Esfera sin núcleo para completar la condición ASA .	Momento Magnético Total 0.29965041 (i _B)	

Física "Luis Rivera Terrazas" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla el apoyo prestado para la realización de este trabajo. Trabajo apoyado por el **Posgrado en Ciencias Químicas** de la misma Universidad, y el proyecto **CONACYT** (México) No. **32213-E** y la Vicerrectoría de Investigación y estudios de posgrado de la BUAP (VIEP), No. II-101102.

Referencias

- [1] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984); Peter Fulde, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 601 (1988).
- [2] N. B. Brandt y V. V. Moshchalkov, *Adv. Phys.* **33**, 373 (1984); A. C. Hewson, *The Kondo Problem to heavy Fermions*, Cambridge University Press (1997).
- [3] Julián G. Sereni, *Las variadas facetas del magnetismo incipiente en compuestos de Cerio*, *Rev. Esp. Fis.* **13**(1), 25 (1999), V. L. Vildosola y A. M. Llois, *cond-mat/0001054* v1 Enero (2000).
- [4] H. Yamamoto, H. Sawa y M. Ishikawa, *Phys. Lett. A* **196**, 83 (1994); H. Yamamoto, M. Ishikawa, et al., *Phys. Rev. B* **52**, 10136 (1995); E. Chigo-Anota et al., *TNFCM-V (Quinto Taller Nacional de Física y de Ciencias de Materiales para estudiantes de Postgrado)*, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Mayo (2002).
- [5] E. Chigo-Anota y J. F. Rivas-Silva en revisión en *The Journal of Materials Education-Spanish Edition*; E. Chigo Anota y J. F. Rivas-Silva en revisión en la *Revista de la Sociedad Química de México*; H. Eschrig, K. Koepernik y I. Chaplygin, *cond-mat/0301558* v1 Enero (2003).
- [6] Consultar: <http://www.zipperlig.de/News/orgmetal.en.html>.
- [7] Consultar: <http://www.phys.psu.edu/~crespi/research/carbon.ld/public>
- [8] Wanda Andreoni, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 405-439 (1998); László Forró y László Mihaly, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 649 (2001).
- [9] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964); W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965); Kohn W, Becke A. D. y Parr R. G, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996); K. Capelle, *cond-mat/0211443* v1 Nov. (2002).
- [10] Hans L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer-Verlag (1984); O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984); O. Jepsen, G. Krier, A. Burkhardt y O. K. Andersen, *The TB-LMTO-ASA program*, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany (1995).
- [11] Manual de **CASTEP**, Cerius² Versión 4.2 MatSci, Molecular Simulations Inc. (2000).
- [12] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972) y *Phys. Rev. B* **13**, 4274(1976).
- [13] D. M. Ceperly y B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [14] D. C. Langreth y M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983); C. D. Hu y D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **33**, 943 (1986).
- [15] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [16] L. Klienman y D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1980).
- [17] J. P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981);
- [18] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] J. Monkhorst y J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [20] O. H. Nielsen and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **28** 697 (1983).
- [21] J. Boucher, B. Siberchicot, F. Jollet y A. Pasturel, *J. Phys.: Condens Matter* **12**, 1723 (2000).
- [22] V. I. Anisimov, F. Aryatesiawan y A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997); E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, "La aproximación LDA+U en la estructura DFT" en revisión en *Rev. Méx. Fís* (2003); E. Chigo Anota y J. F. Rivas-Silva "Electronic Structure of Compound CeFeGe₃ in the approximation LDA+U " en preparación.