

CALCULO DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS DE ENERGIA DEL  
 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  POR EL METODO APW

Por M. Ortuño Ortín.

Departamento de Física de la Universidad de Murcia\*.

1. INTRODUCCION

En este trabajo hemos realizado un estudio teórico de las bandas de energía del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Los átomos de Europio y Oxígeno han sido estudiados individualmente, por medio de un cálculo autoconsistente, para así poder construir un modelo de potencial para el cristal de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Este potencial construido, del tipo Muffin-Tin, nos ha servido para poder hallar la estructura de bandas del compuesto deseado.

La primera parte, correspondiente a los potenciales atómicos, ha sido realizada en lenguaje APL, mientras que el resto lo ha sido en FORTRAN IV.

El haber elegido este compuesto responde al interés general que presentan hoy en día los calcogenuros de tierras raras, dado lo poco estudiados que están y las peculiares características que ofrecen (ver Bideau (1)), al mismo tiempo que a la gran estabilidad que presenta y extraño comportamiento magnético (ver Araj's (2) y Haung (3)).

2. POTENCIALES ATOMICOS INDIVIDUALES.

Para hallar el potencial a que está sometido un electrón perteneciente a un átomo aislado de Europio u Oxígeno debemos resolver el problema de los valores propios del hamiltoniano:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z e^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

\* Dirección actual: Departamento de Electricidad y Electrónica. Universidad Autónoma de Barcelona.

En donde  $Z$  es el número atómico (63 para el Europio y 8 para el Oxígeno); el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones y la sumatoria se extiende a los  $Z$  electrones; el segundo término representa la energía potencial de interacción de los electrones con el núcleo y el tercero, de electrones con electrones.

El resolver exactamente este hamiltoniano es imposible, por lo que emplearemos la aproximación de Hartree-Fock. Este método auto-consistente toma como función de ondas un determinante de Slater; la contribución electrónica está promediada esféricamente y el término de intercambio es sustituido por el aproximado de electrones-libre de Slater, el cual es local, contrariamente al carácter que posee el potencial exacto, y depende de la densidad electrónica elevado a un tercio.

Para el europio emplearemos un tratamiento relativista, debido al elevado número atómico que posee, mientras que para el oxígeno no es necesario. La pareja de ecuaciones diferenciales que tenemos que resolver, en el caso relativista, es la ecuación radial de Dirac, esto es:

$$\frac{df}{dr} = -\frac{k}{r} f + \frac{V - E_0 - W}{cs} g$$

$$\frac{dg}{dr} = -\frac{V + E_0 - W}{cs} f + \frac{k}{r} g$$
(2.2)

En donde  $E_0$  es la masa en reposo del electrón; y la energía total la hemos descompuesto como  $W = E + E_0$ . Haremos uso de las unidades atómicas de Hartree, que son:

$$\hbar = 1$$

$$m = 1/2$$

$$e^2 = 2$$
(2.3)

Por lo tanto, las energías vienen dadas en Rydbergs y las distancias en radios de Bohr. En el sistema de ecuaciones anterior  $f$  y  $g$  corresponden, respectivamente, a las componentes radiales mayores y menores de la función de ondas. Por otra parte la densidad de carga viene dada por :

$$\rho(r') = \sum_j \psi_j^*(r') \psi_j(r') = \sum_j \frac{f_j(r')^2 + g_j(r')^2}{r'^2} \quad (2.4)$$

en donde tenemos que sumar para todos los estados ocupados. Entonces, el potencial en función de la densidad de carga, habiendo usado la aproximación de Slater para el término de intercambio, nos quedará como:

$$r V(r) = -2Z + 8\pi \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' + 8\pi r \int_r^\infty r' \rho(r') dr' - 2r \left( \frac{81}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

En el empleo de la aproximación de Slater produce un mal comportamiento del potencial en el infinito, que tendremos que solucionar. Efectivamente cuando  $r$  tiende a infinito  $r \cdot V(r)$  tiende a cero, en vez de a la unidad, como debería hacerlo. Para corregir esto, seguimos la sugerencia de Latter (4) y sustituimos  $V(r)$  por  $-2/r$ , para radios mayores de aquel para el cual se cortan por primera vez  $V(r)$  y  $-2/r$ .

El procedimiento iterativo necesitamos un potencial inicial del que partir y el que vamos a elegir es el obtenido por el método de Thomas-Fermi. A partir de éste, integrando la pareja de ecuaciones diferenciales, obtenemos las funciones de ondas que son autofunciones de la ecuación de Dirac, al mismo tiempo que obtenemos también autovalores del hamiltoniano. A partir de las autofunciones obtenemos la densidad de carga y de aquí el nuevo potencial, que volveremos a introducir en la ecuación de Dirac. En general seguimos un procedimiento similar al de LIBERMANN(5).

La integración de este par de ecuaciones diferenciales la haremos numéricamente, por un método de unión del de Runge-Kutta y del de Milne. Ya que la zona cercana al origen es la de mayores variaciones, será conveniente realizar el cambio  $x = \ln r$  que nos pasa a escala logarítmica. Con este cambio el par de ecuaciones diferenciales original se nos transforma en :

$$P' = e^x \left( \frac{E - V}{c^2} + 1 \right) Q - KP \quad (2.6)$$

$$Q' = K Q - e^x (E - V) P$$

En donde hemos hecho el cambio de variables.

$$\frac{Q}{c} = g \quad P = f \quad (2.7)$$

Para el caso no relativista tendremos que integrar en vez de la pareja de ecuaciones diferenciales anterior, la ecuación radial de Schrodinger, esto es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (P'' - \frac{1(1+1)}{r^2} P) - \frac{Z e^2}{r} P = E \cdot P \quad (2.8)$$

En donde  $P(r) = r R(r)$ , siendo  $R$  la parte radial de la función de ondas.

Para pasar de esta ecuación diferencial de segundo grado a dos de primer grado acopladas definimos la nueva variable:

$$Q = P' - (1 + 1) P/r \quad (2.9)$$

Derivando nos quedará :

$$Q' = P'' - (1+1) P'/r + (1+1) P/r^2 \quad (2.10)$$

Sustituyendo  $P''$  nos quedará el sistema:

$$P' (r) = Q (r) + \frac{1 + 1}{r} P (r)$$

$$Q'(r) = (V - E) P(r) - (1 + 1) \frac{Q(r)}{r} \quad (2.11)$$

Al igual que en el caso relativista pasamos a escala logarítmica quedándonos:

$$P'(x) = (1 + 1) P(x) + e^x Q(x) \quad (2.12)$$

$$Q'(x) = - (E - V) e^x P(x) - (1 + 1) Q(x)$$

El núcleo central de esta parte es el integrar el sistema de ecuaciones (2.6) o bien el (2.12). En esta parte se han realizado todos los cálculos en lenguaje APL, que dado su carácter conversacional, presenta ventajas respecto de los otros lenguajes científicos, cuando no tenemos una idea concreta de como debe ser la solución.

Vamos a describir primeramente el método Runge-Kutta empleado. Si tenemos el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\begin{aligned} P'(x) &= F(x, Q, P) \\ Q'(x) &= G(x, Q, P) \end{aligned} \quad (2.13)$$

entonces se verifica:

$$P_{n+1} = P_n + \frac{\Delta}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

$$Q_{n+1} = Q_n + \frac{\Delta}{6} (m_1 + 2m_2 + 2m_3 + m_4)$$

En donde  $\Delta$  es el intervalo, para nosotros 0.05 siguiendo el criterio de Libermann (5) y

$$\begin{aligned} k_1 &= F(x_n, Q_n, P_n) \\ k_2 &= F(x_n + \frac{1}{2} \Delta, Q_n + m_1 \frac{1}{2}, P_n + \frac{1}{2} k_1) \\ k_3 &= F(x_n + \frac{1}{2} \Delta, Q_n + \frac{1}{2} m_2, P_n + \frac{1}{2} k_2) \\ k_4 &= F(x_n, Q_n + m_3, P_n + k_3) \end{aligned} \quad (2.15)$$

e igualmente para  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  y  $m_4$ , sustituyendo G por F.

Este método necesita conocer unos valores iniciales de P y Q para producir los del punto siguiente. Los valores iniciales que vamos a tomar son:

$$\begin{aligned} P(x_1) &= 0.01 \\ Q(x_1) &= 0.01 \frac{k + \sqrt{k^2 - (2Z/c)^2}}{2Z/c^2} \end{aligned} \quad (2.16)$$

La elección de  $P(x_1)$  es arbitraria, y nos saldrá, claro está la función de ondas sin normalizar. A  $Q(x_1)$  le asignamos este valor porque hemos elegido  $x_1$  lo suficientemente pequeño, -8.8, como para que:

$$E \ll |V(x_1)|$$

(como puede verse en Louck (11) la elección de -8.8 como valor de  $x_1$  implica el que se verifique la desigualdad anterior)

$$e^{x_1} Q(x_1) \ll K \cdot P(x_1) \quad (2.17)$$

con lo que el sistema (2.6) se nos reduce al nuevo sistema:

$$\begin{aligned} P' &= \frac{2Z}{c^2} Q - K P \\ Q' &= K Q - 2Z P \end{aligned} \quad (2.18)$$

que posee coeficientes constantes y tiene por lo tanto una solución de la forma:

$$\begin{aligned} Q &= A e^{ax} \\ P &= B e^{ax} \end{aligned} \quad (2.19)$$

en donde el cociente entre A y B es la expresión que aparece en (2.16)

Este método de Runge-Kutta no nos da la precisión requerida por lo que solo lo usamos para obtener los seis valores iniciales que necesita el método de Milne, que a continuación exponemos. Conocidos los valores de P y Q en seis puntos consecutivos hallamos los del siguiente basandonos en las ecuaciones:

$$P_{n+1} = P_{n-5} + \frac{3\Delta}{10} (11 P'_n - 14 P'_{n-1} + 26 P'_{n-2} - 14 P'_{n-3} + 11 P'_{n-5}) \quad (2.20)$$

$$P_{n+1} = P_{n-3} + \frac{2\Delta}{45} (7 P'_{n+1} + 32 P'_n + 12 P'_{n-1} + 32 P'_{n-2} + 7 P'_{n-3})$$

y otras dos ecuaciones análogas, sustituyendo P por Q. Con la primera ecuación hallamos un primer valor de  $P_{n+1}$  que introduciremos en la segunda, para hacer un proceso iterativo, que pararemos cuando la convergencia sea grande. En este caso concreto hemos elegido:

$$\frac{\Delta P}{P} < 10^{-4} \quad (2.21)$$

Estas ecuaciones las integramos para una cierta energía y en general las soluciones nos divergirán; deberemos pues, ir variando estas energías para conseguir las soluciones no divergentes. Elegimos la interrupción del proceso cuando.

$$\frac{\Delta E}{E} < 10^{-4} \quad (2.22)$$

Para conseguir una convergencia más rápida no empleamos en el potencial del siguiente paso la densidad de carga nueva, sino que empleamos:

$$\rho = \phi \rho \text{ nueva} + (1 - \phi) \rho \text{ anterior} \quad (2.23)$$

donde  $\phi$  es un número entre 0 y 1, que en este caso hemos tomado como  $\phi = 0.15$ . La determinación de este parámetro es uno de los factores en donde el lenguaje APL presenta ventajas, respecto de los lenguajes clásicos.

Para el oxígeno, con un tratamiento no relativista, todo es idéntico excepto las ecuaciones diferenciales que integraremos. La relación entre P y Q para el valor inicial  $x_1$  varía, debido a que el sistema diferencial se nos reduce en este caso a :

$$\begin{aligned} P'(x) &= (1+Z) P(x) \\ Q'(x) &= -2Z P(x) - (1+Z) Q(x) \end{aligned} \quad (2.24)$$

obteniéndose de aquí:

$$\frac{Q(x_1)}{P(x_1)} = \frac{-Z}{1+Z} \quad (2.25)$$

En la figura 1 aparece un esquema del diagrama de flujo del programa que nos calcula los autovalores de la energía del átomo de Europio. La función de Runge integra el sistema de ecuaciones diferenciales por el método de Runge-Kutta, mientras que la función MILNE lo hace por el método que lleva su nombre. PARTICULAR llama en el momento oportuno a RUNGE-MILNE, al mismo tiempo que les suministra los valores iniciales, e indica en que momento debe finalizar la integración. Aquella va integrada en otra más general, llamada ESPERA que le suministra los valores de la energía y analiza el signo de la divergencia para poder corregir dicha energía.

### 3.- POTENCIAL DEL CRISTAL

A partir de los potenciales de átomos individuales de

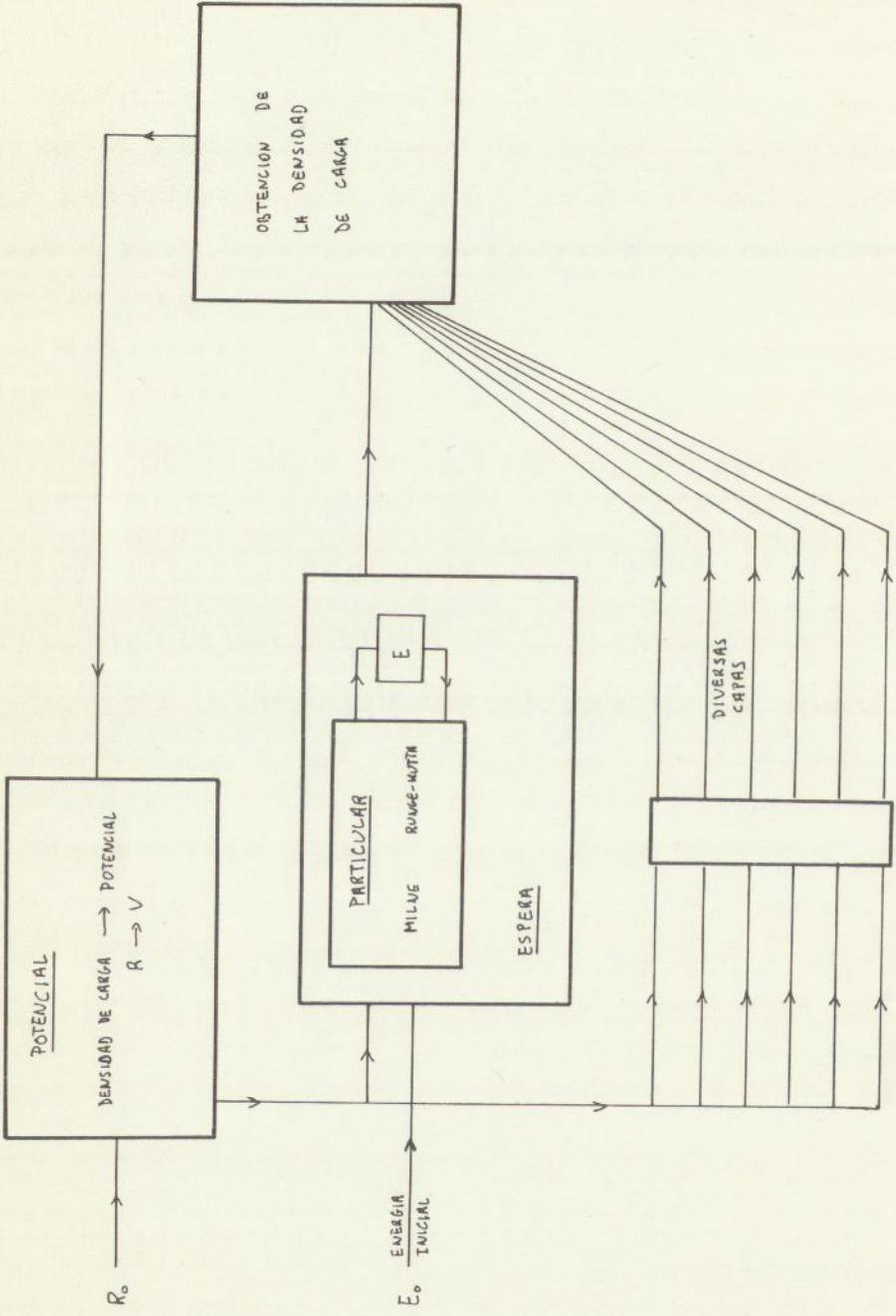


Figura 1

Europio y Oxígeno y de la estructura cristalina se puede construir un potencial, que llamaremos Muffin-Tin, lo más parecido posible al que vería un electrón sumergido en el cristal.

El potencial Muffin-Tin lo vamos a construir de forma que cada átomo se encuentre rodeado por una esfera, que llamaremos "Augmented Plane Wave" en cuyo interior el potencial tenga simetría esférica y fuera de aquellas este sea uniforme. Esta forma de potencial resulta ser lo suficientemente elástico como para adaptarse suficientemente bien a la realidad en la mayoría de las situaciones, al mismo tiempo que permite una fácil integración de la ecuación radial de Schrodinger de este potencial, por tener simetría esférica y la unión de las soluciones en las dos regiones por ser en una superficie esférica resulta muy fácil.

El potencial que rodea a un átomo está formado por el atómico individual más la contribución de los vecinos. Esta última parte la vamos a desdoblar, considerando independientemente la parte culombiana y la de intercambio. Estas contribuciones las centralizaremos por el mismo método basado en la expansión en términos alfa debida a Lowdin (6) y cuyas líneas generales exponemos a continuación:

Una función cualquiera la podemos poner en la forma:

$$\phi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \psi_{lm} = \sum_l \sum_m f_e(r_1) Y_{lm}(\hat{r}_1) \quad (3.1)$$

Cada término de este desarrollo lo podemos escribir en función de los armónicos esféricos centrados en el origen 2, separado una distancia  $a$  del primero:

$$\psi_{lm} = \sum_{l'} \sum_{m'} \alpha(l'm'|lm) Y_{l'm'}(\hat{r}_2) \quad (3.2)$$

Teniendo en cuenta la ortogonalidad de los armónicos esféricos despejamos en la relación anterior obteniéndose:

$$\alpha(l'm'|lm) = \int Y_{l'm'}^*(\hat{r}_2) \psi_{lm}(\hat{r}_1) d\hat{r}_2 \quad (3.3)$$

En nuestro caso solo vamos a tener en cuenta contribuciones esféricas por lo que el término que nos interesa es el  $\alpha$  (00|00), que viene dado por:

$$\alpha(00|00) = \frac{1}{4\pi} \int f(r_1) d\hat{r}_2 \quad (3.4)$$

Dejándolo todo en función de  $r_1$  y poniéndose en vez de  $\alpha$ ,  $f_a(r_2)$  se tiene:

$$f_a(r_2) = \frac{1}{2a r_2} \int_{|a-r_2|}^{a+r_2} r_1 f(r_1) dr_1 \quad (3.5)$$

Esta expresión la aplicamos a la parte culombiana del potencial y a la densidad de carga, de forma análoga a la seguida por MATHEISS (7). La parte culombiana para un solo átomo viene dada por la expresión:

$$V_{\text{culomb}}(r) = -\frac{ZZ}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' + 8\pi \int_r^\infty \rho(r') r' dr' \quad (3.6)$$

El primer término, del segundo miembro, corresponde al potencial debido a los  $Z$  protones del núcleo y los otros dos son la solución de la ecuación de Poisson para la densidad de carga  $\rho(r)$ , esféricamente simétrica. Si elegimos un átomo cualquiera y hay  $N_i^{\text{Eu}}$  átomos de oxígeno a una distancia  $a_i$  del núcleo de aquel y  $N_j^{\text{Eu}}$  átomos de europio a una distancia  $a_j$ , la contribución de todos los átomos vecinos será:

$$V_{\text{vecinos}}^{\text{culomb}}(r) = \sum_i \frac{N_i^{\text{Ox}}}{2a_i r} \int_{a_i-r}^{a_i+r} r' V_{\text{Culomb.}}^{\text{Ox}}(r') dr' + \sum_j \frac{N_j^{\text{Eu}}}{2a_j r} \int_{|a_j-r|}^{a_j+r} r' V_{\text{columb.}}^{\text{Eu}}(r') dr' \quad (3.7)$$

Con la densidad de carga seguimos el mismo procedimiento que con el potencial culombiano; una vez que tenemos la densidad de carga total, suma de la de un átomo individual y la contribución de los vecinos, el potencial de intercambio en la aproximación de electrones-libres de Slater, viene dado por:

$$V(r) = -3 \sqrt{\frac{3}{\pi} \rho(r)} \quad (3.8)$$

Sumamos este potencial con el de Coulomb, obteniéndose así el total. En vez de emplear este potencial de intercambio podíamos haber usado un coeficiente variable, que fijaríamos a posteriori haciendo coincidir nuestros resultados con algún valor experimental. Esta constante influye sensiblemente en la localización de los niveles 4f.

Después de hallados los potenciales, determinaremos los radios  $S_V$  de las esferas APW. La única condición que deben verificar estos radios es que no se solapen las esferas; también es, en la mayoría de los casos, conveniente que estas esferas ocupen el mayor espacio posible, para que así la zona en la que obliguemos al potencial a ser constante sea la menor posible. Si por lo tanto tuviésemos una sola clase de átomos lo más fácil sería fijar los radios como la mitad de la distancia interatómica. Como en nuestro caso tenemos dos clases de átomos tendremos que dar algún criterio para determinar los radios de cada átomo.

Vamos a seguir el criterio sugerido por Ern y Switwdick (8) consistente en fijar la separación de las esferas APW en el punto de corte de los potenciales de oxígeno y europio de los átomos vecinos, como puede verse en la figura 2.

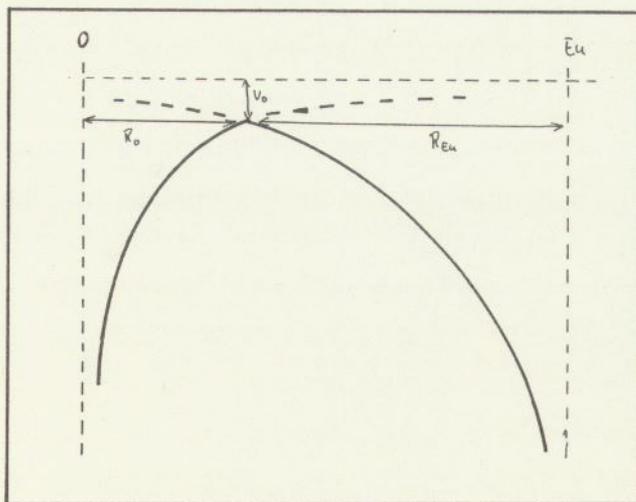


Figura 2

Despues habrá que comprobar si las esferas no se superponen en otras direcciones; en nuestro caso no hay problemas ya que la distancia O-O es mayor que la Eu-O y el radio del Eu es el mayor de los dos; a su vez la distancia Eu-Eu es bastante mayor que la O-Eu, por lo que tampoco hay problemas.

El valor del potencial  $V_0$  fuera de las esferas lo asumiremos igual a cero, porque de esta forma el método APW toma una forma más fácil. Esta elección hara que tengamos que restarle al potencial esférico dentro de las esferas el valor de esta constante, para que la situación no varie. Si la estructura fuera sencilla podríamos hallar fácilmente el valor medio del potencial fuera de las esferas y restar este valor al potencial. Pero en nuestra estructura esto sería muy complicado, por lo que habría que aplicar alguna aproximación pero en nuestro caso los potenciales son prácticamente uniformes, y la mejor solución es tomar como valor de esta constante el del potencial en el límite de las esferas.

Con todos estos criterios ya tenemos completamente fijado el potencial Muffin-Tin, que supondremos que ve un electrón dentro del cristal.

La aproximación de suponer el potencial fuera de las esferas igual al que existe en el límite de las esferas, podría ser evitada siguiendo la sugerencia de Scop (9), consistente en usar primero el mismo criterio empleado por nosotros, pero ir variando despues el valor promedio  $V_0$ , de forma que consigamos que el "gap" de energías para  $K = 0$ , coincida con los valores experimentales. Desgraciadamente es nuestro caso no existen todavía valores experimentales, por lo que es totalmente imposible seguir este procedimiento.

4. CALCULO DE BANDAS

Una vez construido nuestro potencial aproximado Muffin-Tin nuestro problema será encontrar las soluciones del hamiltoniano correspondiente a este potencial. Dada la simetría de traslación del cristal sabemos, gracias al teorema de Bloch, que existe un conjunto completo de autofunciones de este hamiltoniano que verifican:

$$\psi_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{L}) = e^{i\bar{k}\bar{L}} \psi_{\bar{k}}(\bar{r}) \quad (4.1)$$

Diremos que estas funciones tienen el cuasimomento bien definido.

Vamos a buscar funciones de onda que sean solución del potencial Muffin-Tin y que al mismo tiempo verifique la condición de Bloch, viendo a que energías corresponden, obteniéndose así la relación  $E = E(\bar{k})$

En la región de potencial cero una solución de la ecuación de Schrodinger es:

$$\chi(\bar{k}, \bar{r}) = e^{i\bar{k}\bar{r}} \quad (4.2)$$

Esta onda plana satisface además la condición de Bloch.

Dentro de las esferas tendremos que resolver la ecuación radial de Schrodinger:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\hat{r}) \right] R = E \cdot R \quad (4.3)$$

Para cada  $l$  y cada  $E$  se obtiene una función  $R$ . Para conseguir la continuidad de esta función con la onda plana emplearemos una combinación lineal de aquellas:

$$\chi(\bar{r}) = \sum_l \sum_m A_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) R_l(r) \quad (4.4)$$

como:

$$e^{i\bar{k}\bar{r}} = 4\pi e^{i\bar{k}\bar{r}_v} \sum_l \sum_m i^l J_l(k\rho) Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{\rho}) \quad (4.5)$$

en donde  $\bar{r}$  lo hemos descompuesto como  $\bar{r} = \bar{r}_v + \bar{\rho}$ , siendo  $r_v$  el radio vector del centro de la esfera  $v$ -ésima. Tendremos que elegir los coeficientes  $A_{1m}$  para que se verifique la continuidad de la forma:

$$A_{1m} = 4\pi e^{i\bar{k}\bar{r}_{v_i}l} Y_{1m}^*(\hat{k}) \frac{J_1(k S_v)}{R_1(S_v)} \quad (4.6)$$

Con esta elección de los coeficientes se consigue al mismo tiempo, que la continuidad el que se verifique el teorema de Bloch, por lo que sólo nos resta obtener la continuidad de las derivadas primeras.

Para conseguir la continuidad de las derivadas primeras no tendremos más remedio que formar una combinación lineal de funciones de onda del tipo que hemos construido y que llamaremos "ondas planas aumentadas". La función más general podemos construirla así:

$$\phi = \sum_i c_i \chi^i(k, r) \quad (4.7)$$

En donde el índice  $i$  recorre todos los vectores de la red recíproca. Como se puede apreciar solo es necesario sumar "ondas planas aumentadas" con el mismo vector de onda reducido  $K$ , debido a la simetría de traslación del problema. Los  $c_i$  los determinaremos por un cálculo variacional que nos minimize la energía, y al mismo tiempo con esto se consigue la continuidad de las derivadas primeras.

Así pues, tenemos que minimizar la energía respecto de los coeficientes  $c_i$ , esto es:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, \dots, M \quad (4.8)$$

Debiendo hallar la expresión de  $E$  en función de los  $c_i$ . Si la función de ondas fuese continua, así como sus derivadas primeras la expresión sería:

$$E(c_i) = \frac{\int \phi^* H \phi d\Omega}{\int \phi^* \phi d\Omega} \quad (4.9)$$

En nuestro caso emplearemos la expresión deducida por Schlosser y Marcus

(10):

$$E \int_{I+II} \phi^* \phi \, d\Omega = \int_{I+II} \phi^* H \phi \, d\Omega - \frac{1}{2} \int_{\text{sup. esférica}} (\phi_{II}^* + \phi_I^*) \left( \frac{\partial}{\partial \rho} \phi_{II} - \frac{\partial}{\partial \rho} \phi_I \right) dS \quad (4.10)$$

Aquí tendremos que sustituir nuestra función de ondas variacional llegando a la expresión:

$$\sum_{i,j}^M (H^{ij} + S^{ij} - E \Delta^{ij}) C_i^* C_j = 0 \quad (4.11)$$

En donde  $H^{ij}$ ,  $S^{ij}$  y  $\Delta^{ij}$  vienen dados por

$$\begin{aligned} H^{ij} &= \int (X^i)^* H X^i \, d\Omega \\ S^{ij} &= -\frac{1}{2} \int_S (\alpha_{II}^i + \alpha_I^i) \left( \frac{\partial}{\partial \rho} X_{II}^i - \frac{\partial}{\partial \rho} X_I^i \right) dS \\ \Delta^{ij} &= \int_{I+II} (X^i)^* X^i \, d\Omega \end{aligned} \quad (4.12)$$

Con la condición de mínimo llegamos a :

$$H^{ij} + S^{ij} - E \Delta^{ij} = 0 \quad (4.13)$$

Tenemos que determinar explícitamente cuanto valen las cantidades que aparecen en la expresión anterior. Como es sabido, ver

Louck (11), estas cantidades valen:

$$\begin{aligned} H^{ij} &= k_j^2 \Omega_0 \delta_{ij} - k_j^2 4\pi \sum_{\nu} S_{\nu}^2 e^{i\bar{k}_{ij} \cdot \bar{r}_{\nu}} J_j(k_{ij} S_{\nu}) / k_{ij} \\ S^{ij} &= -4\pi S_{\nu}^2 e^{i\bar{k}_{ij} \cdot \bar{r}_{\nu}} \sum_1^{(21+1)} P_1(k_i S_{\nu}) J_1(k_j S_{\nu}) \left( \frac{k_j J_1'(k_j S_{\nu})}{J_1(k_j S_{\nu})} - \frac{(R_1'(S_{\nu}))}{R_1(S_{\nu})} \right) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Con lo que en total llegamos a:

$$M^{ij} \equiv H^{ij} + S^{ij} - E^{ij} = \Omega_0 (k_j^2 - E) S_{ij} - 4\pi \sum_v S_v^2 e^{ik_{ij} r} G^{ij} \quad (4.15)$$

En donde  $G^{ij}$  viene dado por:

$$G^{ij} = (k_j^2 - E) J_1(k_{ij} S) / k_{ij} - \sum (2l+1) P_l(\hat{k}_i \hat{k}_j) J_1(k_j S) J_1(k_i S) \cdot \left[ \frac{R_1'(S)}{R_1(S)} - \frac{k_j J_1'(k_j S)}{J_1(k_j S)} \right] \quad (4.16)$$

Existe una forma alternativa de dar  $G^{ij}$ , la cual presenta ventajas en el aspecto computacional. Para obtener esta partimos de la expresión:

$$\frac{\text{Sen } a S}{a S} = \sum_1 (2l+1) P_l(\cos A) J_1(bS) J_1(cS) \quad (4.17)$$

y llegamos así a la nueva expresión:

$$G_v^{ij} = (\bar{k}_i \bar{k}_j - E) J_1(k_{ij} S) / k_{ij} - \sum_1 (2l+1) P_l(\hat{k}_i \hat{k}_j) J_1(k_i S) \cdot \frac{R_1'(S_v)}{J_1(k_j S_v) \frac{1}{R_1(S_v)}} \quad (4.18)$$

En esta relación aparecen tres cantidades que tendremos que hallar, estasson  $J_1(x)$ ,  $P_1(x)$  y  $\frac{R_1'}{R_1}$  que corresponden, respectivamente a funciones esféricas de Bessel, Polinomios de Legendre y derivadas logarítmicas de la parte radial de la solución de la ecuación de Schrodinger.

Veremos en primer lugar como se obtienen las derivadas logarítmicas. Deberemos para esto integrar la ecuación de Schrodinger, lo que ya ha sido explicado en la parte del potencial de oxígeno. En función de Q y P definidas anteriormente las derivadas logarítmicas vienen dadas por:

$$\frac{R'}{R} = \frac{Q}{P} + \frac{1}{r} \quad (4.19)$$

Los polinomios de Legendre los calcularemos mediante la relación de recurrencia:

$$(l+1) P_{l+1}(x) = (2l+1)x P_l(x) - l P_{l-1}(x) \quad (4.20)$$

y teniendo en cuenta que los dos primeros son:

$$P_0(x) = 1 \quad P_1(x) = x \quad (4.21)$$

La relación de recurrencia equivalente a (4.20) para las funciones esféricas de Bessel es:

$$x J_{l+1}(x) = (2l+1) J_l(x) - x J_{l-1}(x) \quad (4.22)$$

y las dos primeras son:

$$J_0(x) = \frac{\text{sen } x}{x} \quad (4.23)$$

$$J_1(x) = \frac{\text{sen } x - x \cos x}{x^2}$$

Desgraciadamente este método de determinar  $J_l(x)$  no es, en este caso, lo suficientemente preciso, debido a que aparece una diferencia entre valores muy próximos, lo que produce grandes fluctuaciones y errores. Esto nos obliga a emplear una relación de recurrencia inversa a (4.22), para poder determinar  $J_l(x)$ . La relación de recurrencia que emplearemos será:

$$x J_l(x) = (2l+3) J_{l+1}(x) - x J_{l+2}(x) \quad (4.24)$$

Lo difícil en este caso es determinar los valores iniciales, ya que las expresiones analíticas para grandes valores de  $l$ , son demasiado engorrosas. La forma más fácil de resolver este problema es teniendo en cuenta que cuando  $l$  se hace muy grande  $J_l$  se hace muy pequeño; de forma que para cada  $x$  existe un  $l$  que llamaremos  $L$ , tal que para  $l > L$ ,  $J_l(x) = 0$  y  $J_L(x)$  igual a una pequeña constante arbitraria; empleando la relación de recurrencia (4.24), a partir de estos valores iniciales vamos obteniendo todos los valores de  $J_l(x)$ . Lógicamente los primeros serán bastantes incorrectos, dada la arbitraria elección de los valores iniciales, pero para bajos valores de  $l$ , que son los que nos interesan, estos valores se hacen suficientemente válidos.

Naturalmente que estos  $J_1(x)$  son arbitrarios y tenemos que darle la magnitud exacta haciendo que concuerden con  $J_0$  o  $J_1$ , que ya conocemos.

La sumatoria en  $l$  que aparece en los elementos de matriz en teoría se debe extender desde 0 hasta  $\infty$ , pero en la práctica dado que los  $J_1$  decrecen rápidamente, nos quedaremos con un número pequeño de sumandos. En este trabajo hemos conservado 12 sumandos esto es, hemos empleado desde  $l = 0$ , hasta  $l = 11$ .

Hasta ahora hemos visto como se realiza el cálculo de los elementos de matriz APW. Solo nos queda pues, ver como resolvemos el determinante de esta matriz secular. Ya advertimos que los elementos de matriz dependen implícitamente de  $E$ , por lo que no tenemos un simple problema de valores propios, sino que tenemos que ir dando valores a la energía y ver cuando se nos hace cero el determinante.

Para hallar los valores del determinante para una energía determinada seguimos un procedimiento típico de triangularización; este procedimiento consiste en sumar, a una fila una combinación lineal de las otras de forma que los elementos por debajo de la diagonal principal se vayan haciendo cero. Cada paso de este tipo nos transforma los elementos según la relación:

$$m^{ij} = M^{ij} - \sum_{p=1}^{n-1} \frac{M^{ip} M^{pj}}{M^{\mu\mu}} \quad (4.25)$$

En donde hemos denotado con letras mayúsculas los elementos antiguos y con minúsculas los nuevos. El índice  $\mu$  llega hasta  $n-1$ , siendo  $n$  el mínimo de  $i, j$ .

1.6  
Energías en Rydbergs

BANDAS DE ENERGIA  
DEL  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

.3

.2

.1

0

-1

-2

-3

-4

-5

-6

-7

A

H

F

P

A

T

Z

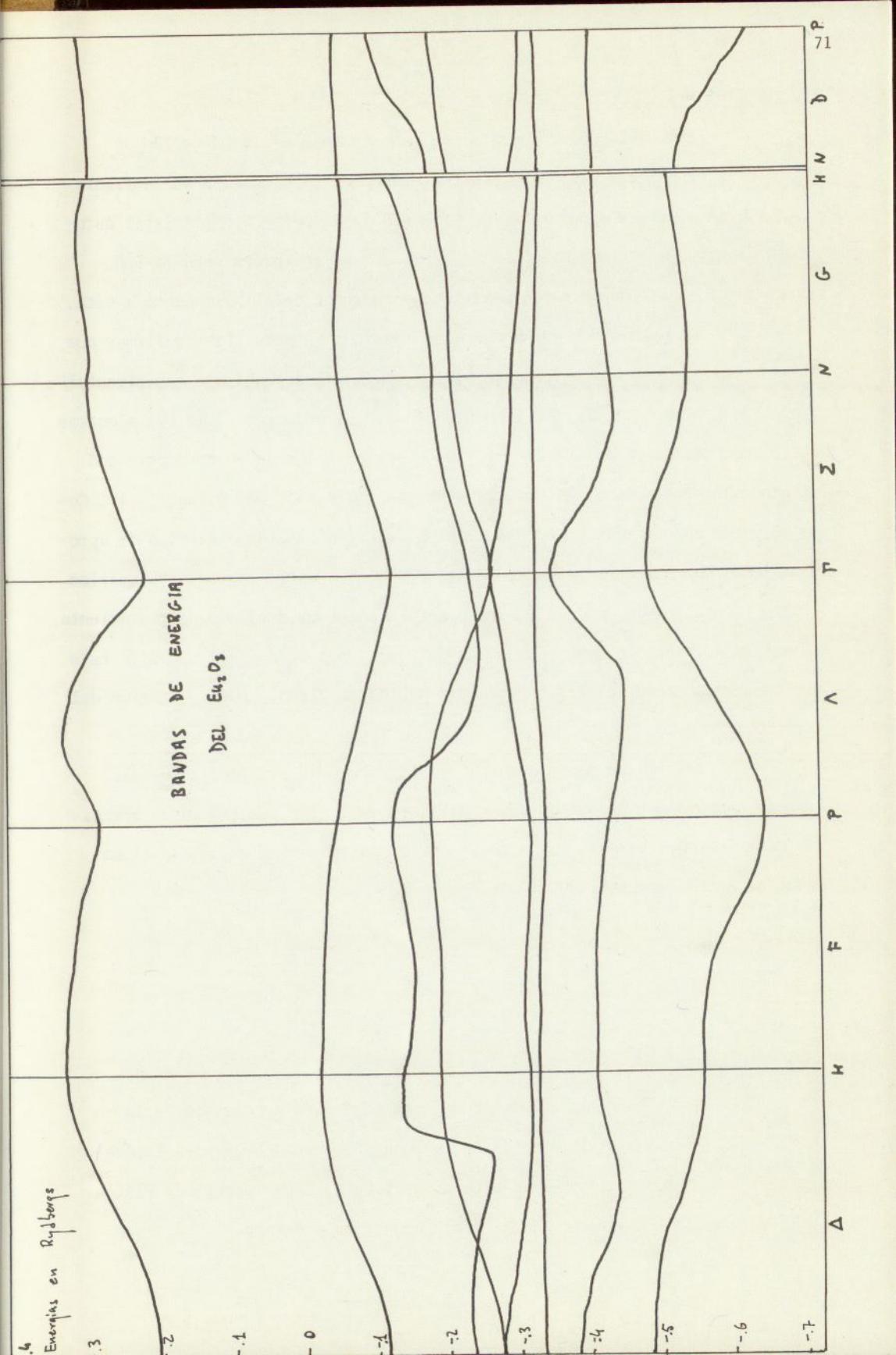
N

G

H

D

71



## 5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El resultado fundamental de este trabajo es la obtención de las bandas de energía del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Estas aparecen representadas en la figura 3, para las diversas direcciones de simetría de la red FCC. El cristal estudiado cristaliza en la red BCC, por lo que la red recíproca será la FCC, antes mencionada; los vectores cuasimomento pertenecerán lógicamente a ésta.

La estructura de bandas obtenidas nos ha permitido confirmar que nuestro material es un semiconductor, como se había descubierto experimentalmente. El "gap" obtenido teóricamente es de 0.23 Rydbergs (3.13 eV) mientras que el deducido a partir de las medidas experimentales de la conductividad frente a la temperatura, es de 0.27 Rydbergs (3.76 eV) (ver Bideau (1)). Como se puede apreciar la concordancia es bastante buena, dado el tipo de aproximaciones que hemos hecho; además esta diferencia entre los valores teórico y experimental puede deberse en gran parte a no haber empleado un tratamiento relativista, habiendo despreciado las interacciones spin-órbita, que en este problema puede tener cierta importancia debido al elevado número atómico del europio.

También se puede observar en la representación de las bandas, la poca anchura que presentan estas, lo que nos indica que las masas efectivas deberán tener valores muy altos, esto es la sustancia estudiada tiene mucho carácter "cristalino".

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al Centro de Cálculo de la Universidad Complutense de Madrid por la Donación de una beca para la realización de la parte numérica de este proyecto y al Departamento de Física de la Universidad de Murcia por la Ayuda Económica prestada.

REFERENCIAS

- 1.- BIDEAU, D. et al. Phys. Stat. Sol., 22, 225 (1974)
- 2.- ARAJS, S and COLVIN, R.V. Jour. Appl. Phys., 35, 1181 (1964)
- 3.- HAUNG, L. and VAN VLECK, J.H, Jour. Appl. Phys., 40, 1144 (1969)
- 4.- LATTER, R. Phys. Rev. 99, 510 (1955)
- 5.- LIBERMAN, et al. Phys. Rev. 137, A 27 (1965)
- 6.- LOWDIN, P.O. Adv. Phys. 5 1 (1956)
- 7.- MATTHEISS, L.F. Phys. Rev. 133, A 1399 (1964)
- 8.- ERN, V and SWITENDICK, A.C. Phys. Rev. 137, A 1027 (1965)
- 9.- SCOP, P.M. Phys. Rev. 81 385 (1951)
- 10.- SCHLOSSER, H. and MARCUS, P.M. Phys. Rev. 131, 2529 (1963)
- 11.- LOUCKS, T.L. Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967)