



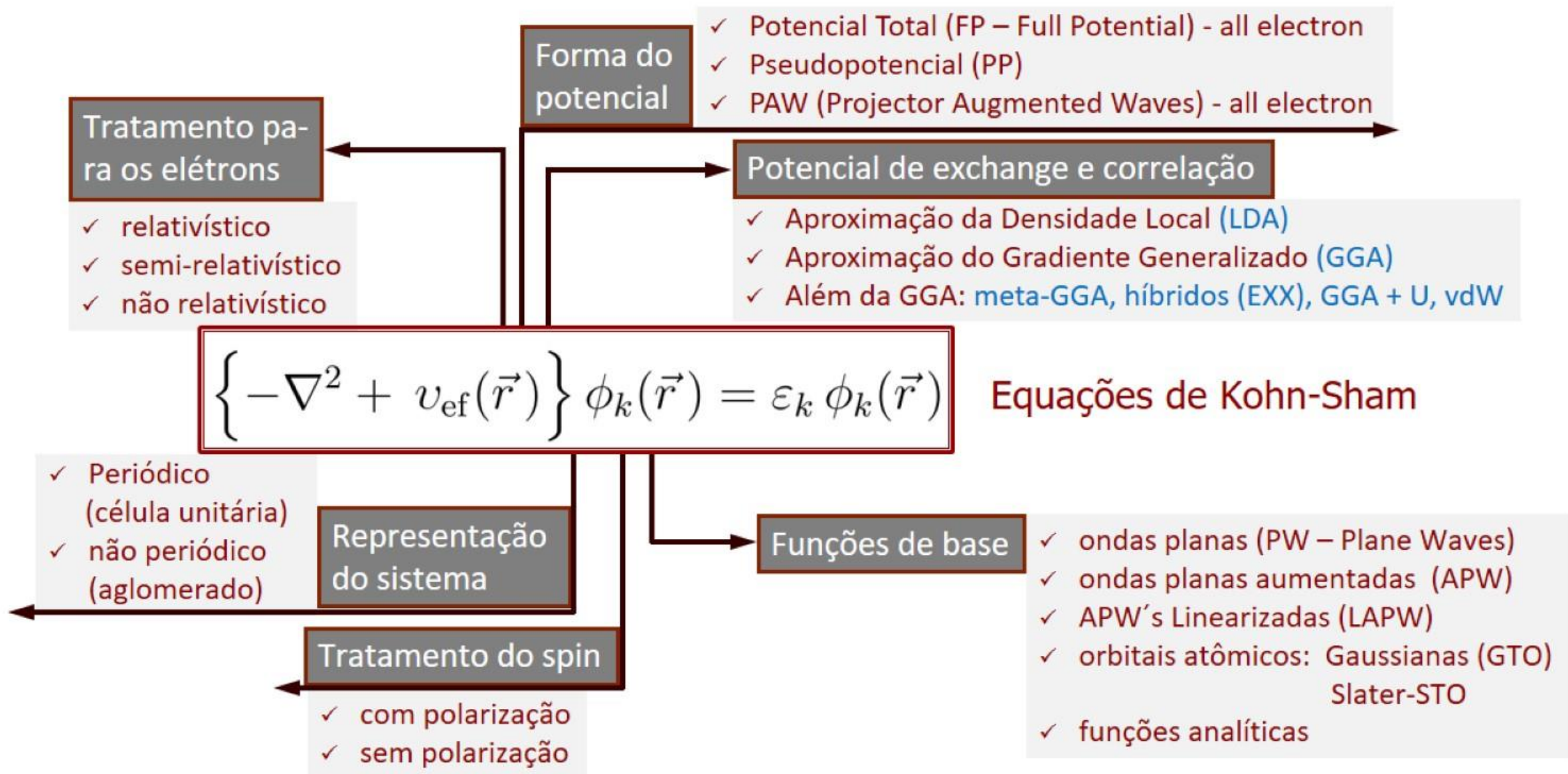
Teoria do Funcional da Densidade: Moléculas e Sólidos – PGF5360 e 4305360

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Panorama da DFT: Equações de KS





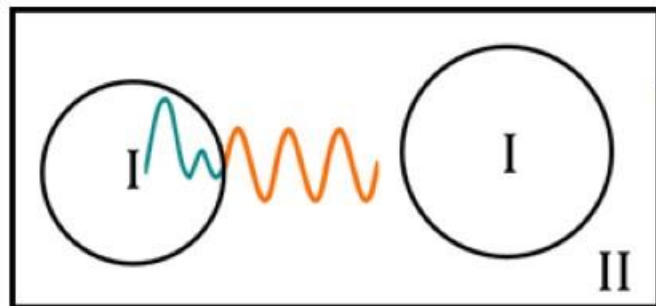
Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: Método APW (Augmented Plane Wave - Slater, 1937)



John C. Slater



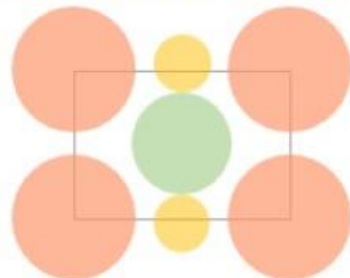
divisão do espaço cristalino

Região I: esferas não superpostas, de raios R_{MT} , centradas nas posições atômicas $\Rightarrow$ *potencial é considerado esfericamente simétrico*

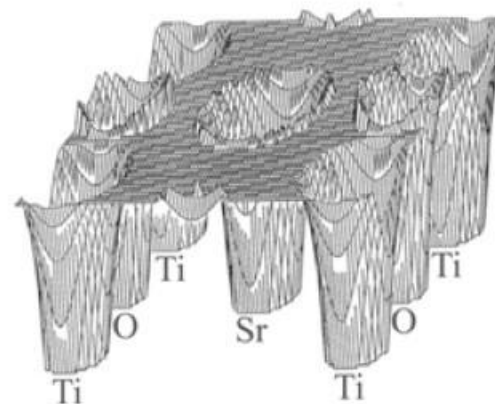
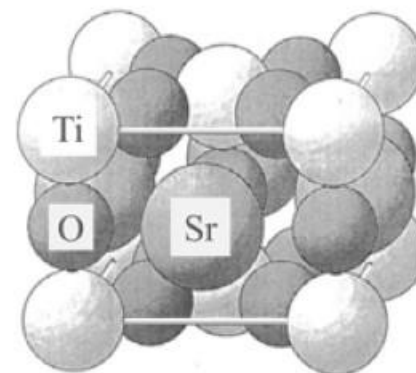
Região II: região intersticial ou região interatômica $\Rightarrow$ *potencial é suposto constante*

Potencial: aproximação muffin-tin (MT)

- Esferas não superpostas
- Potencial esfericamente simétrico na região atômica
- Potencial constante na região intersticial



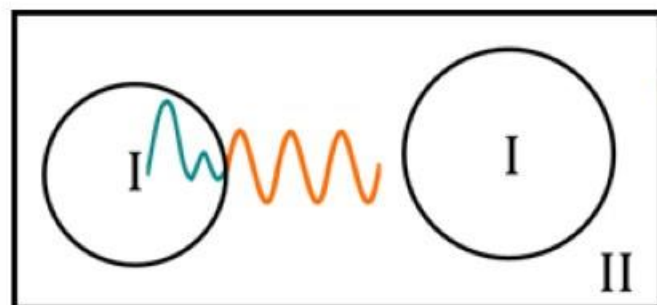
SrTiO_3





Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: Método APW (Augmented Plane Wave - Slater, 1937)



divisão do espaço cristalino

Região I: esferas não superpostas, de raios R_{MT} , centradas nas posições atômicas $\Rightarrow$ *potencial é considerado esfericamente simétrico*

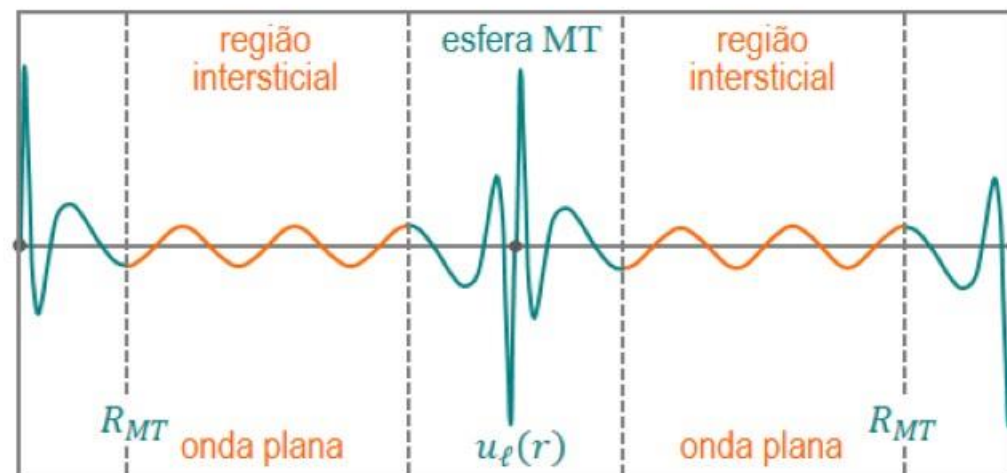
Região II: região intersticial ou região interatômica $\Rightarrow$ *potencial é suposto constante*

Conjunto base:

Região I:
$$\psi_I(\vec{r}_\alpha) = \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^\alpha u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell) Y_{\ell m}(\hat{r}_\alpha)$$

Região II:
$$\psi_{II}(\vec{k}, \vec{r}) = \Omega^{-1/2} \left[e^{i(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{r}} \right]$$

unir em
 R_{MT}



$\Rightarrow$ cada onda plana definida na região II fica aumentada por funções atômicas dentro de cada esfera MT

$\Rightarrow$ Conjunto base de ondas APW: $\left\{ \Phi_{\vec{k} + \vec{G}, \varepsilon}^{\text{APW}}(\vec{r}) \right\}$



Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: Método APW (Augmented Plane Wave - Slater, 1937)

Conjunto de funções de base:

Superposição de APW's, todas com a mesma energia ε :

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}} \Phi_{\vec{k}+\vec{G}, \varepsilon}^{\text{APW}}(\vec{r})$$

princípio
variacional

$$\det[\langle \Phi_i | H - \varepsilon | \Phi_j \rangle]$$

Função dependente da energia

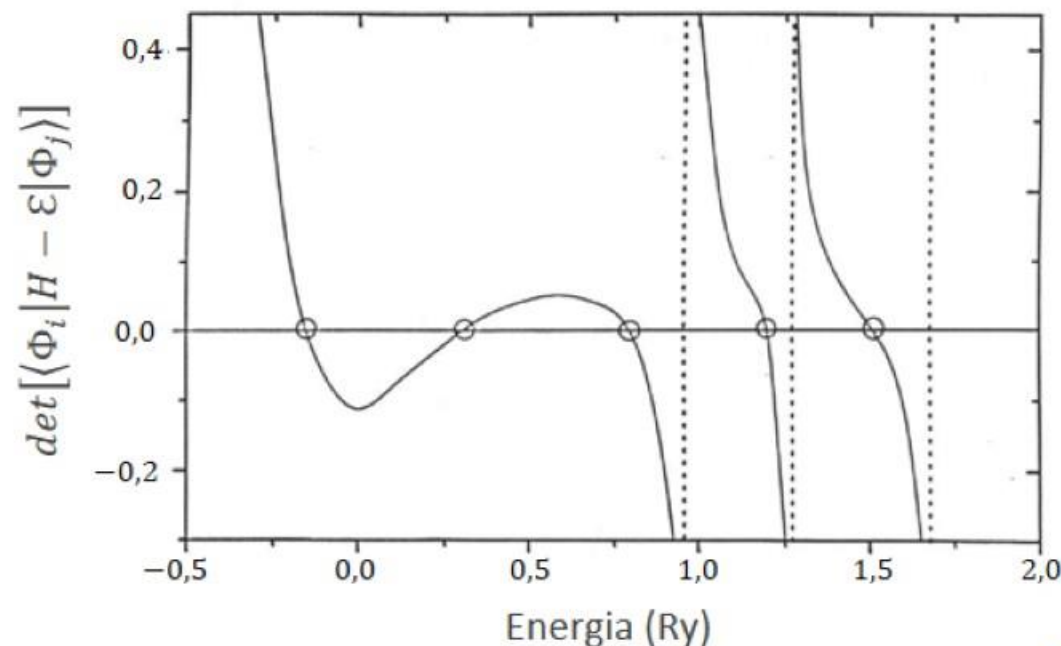
Problema de autovalores não linear



John C. Slater

Pesquisa numérica das energias para as quais o determinante é nulo

Computacionalmente muito caro !!!!!





Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

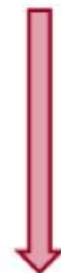


O. K. Andersen

Proposta: Descrever as ondas parciais nas regiões atômicas, $u_\ell(r_\alpha)$, em torno de uma energia de linearização $\mathcal{E}_\ell$, fazendo uma expansão de Taylor até primeira ordem para encontrar energias não muito afastadas dela.

→ expande $u_\ell(r_\alpha)$ em uma energia fixa $\mathcal{E}_\ell$ e adiciona $\dot{u}_\ell = \left. \frac{\partial u_\ell(r_\alpha)}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_\ell}$

Truncando a expansão no termo linear, a descrição das ondas parciais nas regiões atômicas fornecem uma base de LAPW's suficientemente flexível para descrever corretamente as auto-funções com auto-energias $\mathcal{E}$ próximas à energia de linearização $\mathcal{E}_\ell$. Assim, os autovalores de energia são obtidos por uma simples diagonalização, tornando o custo computacional viável.

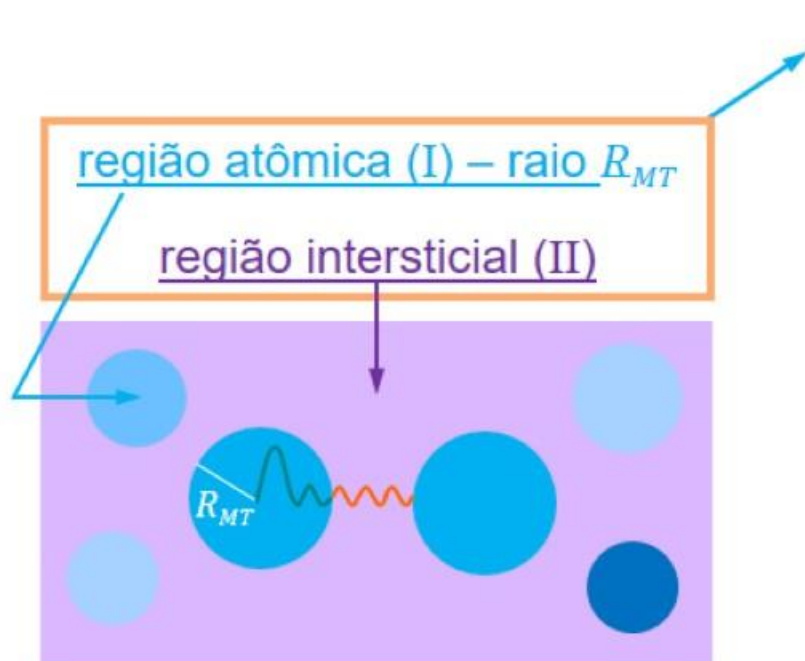




Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)



soluções da parte radial da equação de Schrödinger para a energia ε_ℓ dentro de cada esfera α :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - \varepsilon_\ell \right\} r u_\ell(r) = 0$$

e de sua derivada

$$\dot{u}_\ell(r_j, \varepsilon_\ell) = \left[\frac{\partial u_\ell(r)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_\ell}$$

solução da equação:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - \varepsilon_\ell \right\} r \dot{u}_\ell(r) = r u_\ell(r)$$

forçando a normalização de u_ℓ e a ortogonalização de u_ℓ e $\dot{u}_\ell$:

$$\int_0^{R_\alpha} [r u_\ell(r)]^2 dr = 1 \quad \text{e} \quad \int_0^{R_\alpha} r^2 u_\ell(r) \dot{u}_\ell(r) dr = 0$$



Teoria do Funcional da Densidade



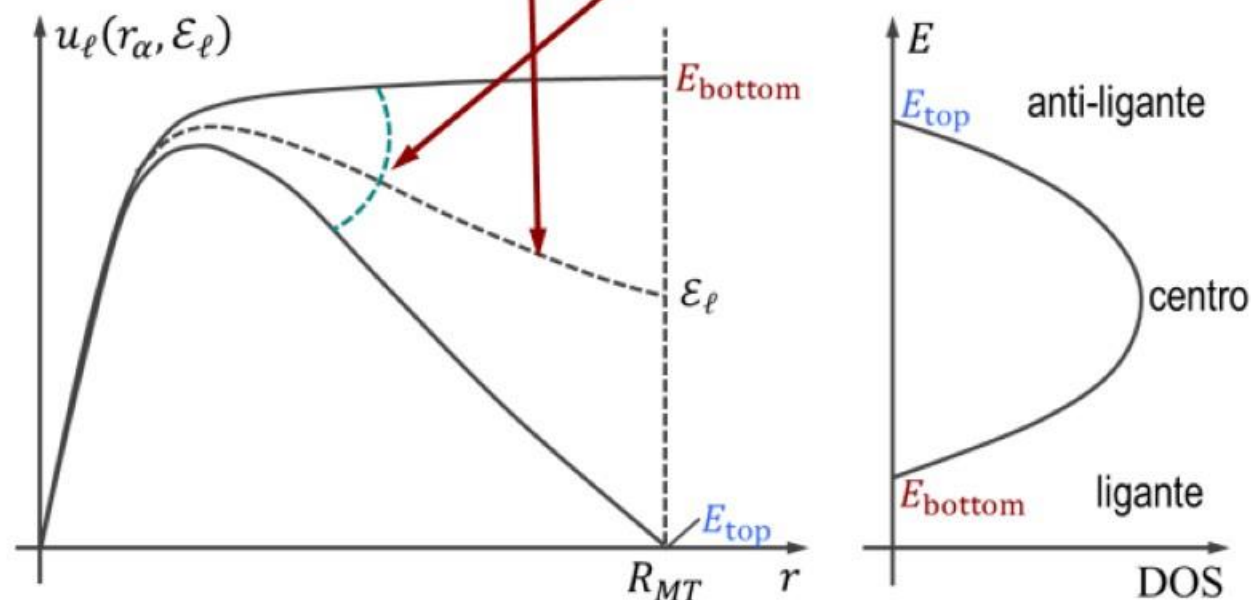
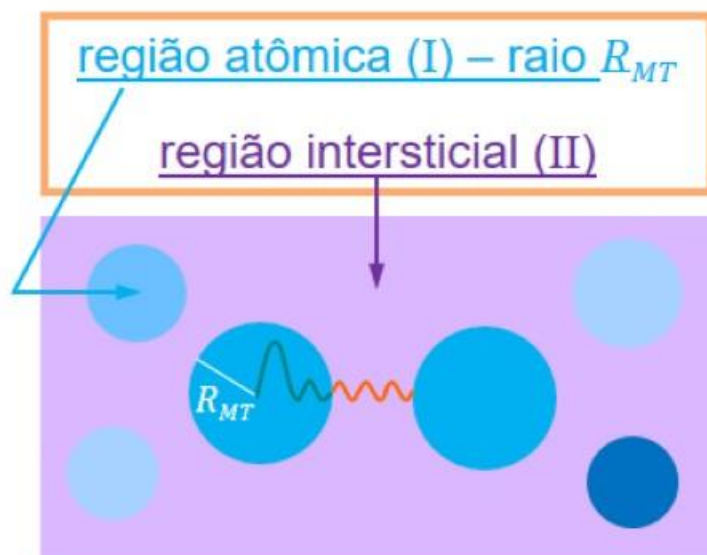
Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Conjunto base:

funções de onda parciais atômicas (AW)

Região I:

$$\psi_I(\vec{r}_\alpha) = \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m}^\alpha u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell) + B_{\ell m}^\alpha \dot{u}_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell) \right] Y_{\ell m}(\hat{r}_\alpha)$$



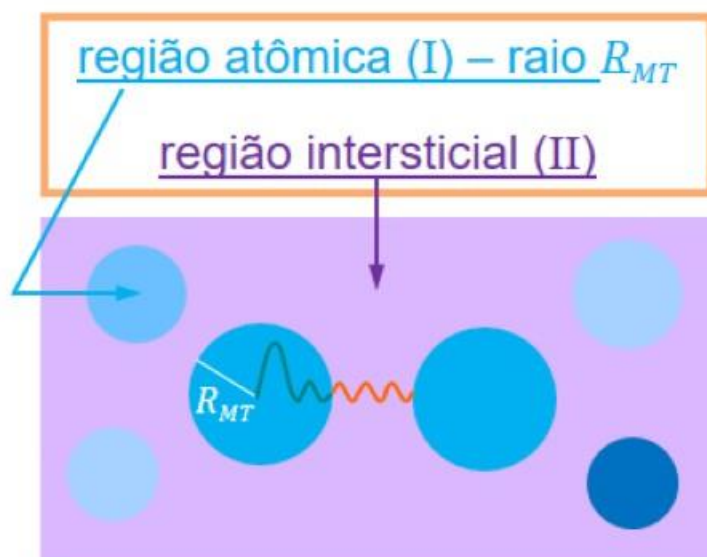


Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Conjunto base:



Região I:

funções de onda parciais atômicas (AW)

$$\psi_I(\vec{r}_\alpha) = \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m}^\alpha u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell) + B_{\ell m}^\alpha \dot{u}_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell) \right] Y_{\ell m}(\hat{r}_\alpha)$$

Região II:

ondas planas (PW)

$$\psi_{II}(\vec{k}, \vec{r}) = \Omega^{-1/2} \left[e^{i(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{r}} \right]$$

unir em
 R_{MT}

$A_{\ell m}^\alpha$ e $B_{\ell m}^\alpha$ são determinados impondo-se a continuidade das funções, assim como de suas derivadas em relação à r , na superfície das esferas atômicas (R_{MT})

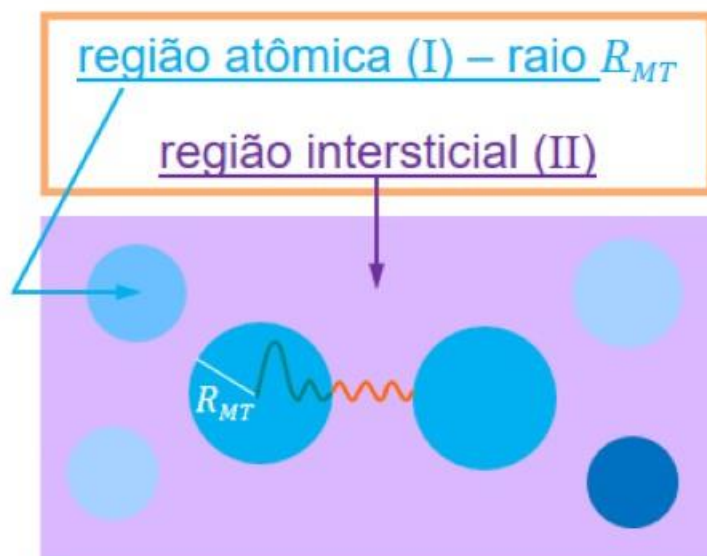


Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Conjunto base:



funções de onda parciais atômicas (AW)

Região I:

$$\psi_I(\vec{r}_\alpha) = \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m}^\alpha u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell) + B_{\ell m}^\alpha \dot{u}_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell) \right] Y_{\ell m}(\hat{r}_\alpha)$$

ondas planas (PW)

Região II:

$$\psi_{II}(\vec{k}, \vec{r}) = \Omega^{-1/2} \left[e^{i(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{r}} \right]$$

unir em
 R_{MT}

$A_{\ell m}^\alpha$ e $B_{\ell m}^\alpha$ são determinados impondo-se a continuidade das funções, assim como de suas derivadas em relação à r , na superfície das esferas atômicas (R_{MT})

LAPW $\Rightarrow$ base flexível o suficiente para uma única diagonalização
 $\Rightarrow$ restrição adicional requer mais PW's do que o método APW



Teoria do Funcional da Densidade

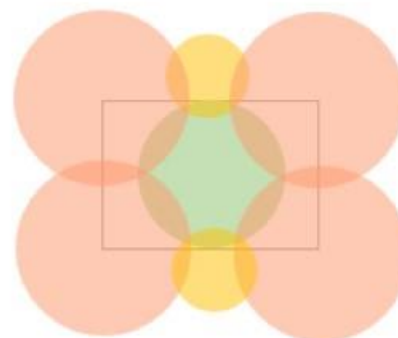


Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Aproximações para o potencial

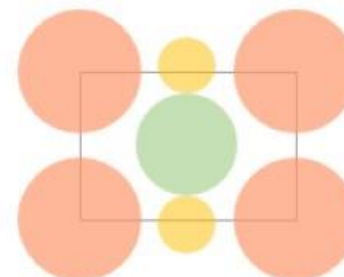
1. Aproximação de Esfera Atômica (ASA)

- Esferas superpostas que “preenchem” todo volume
- Potencial esfericamente simétrico dentro das esferas



2. Aproximação Muffin-Tin (MT)

- Esferas não superpostas
- Potencial esfericamente simétrico na região atômica
- Potencial constante na região intersticial





Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

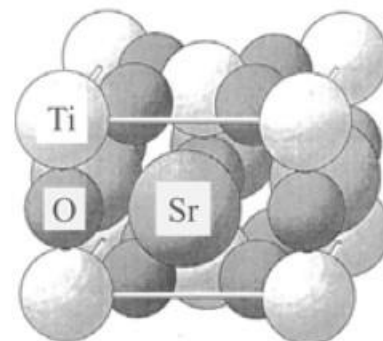
Aproximações para o potencial

3. PotenciaTotal (Full Potential-FP) $\Rightarrow$ LAPW

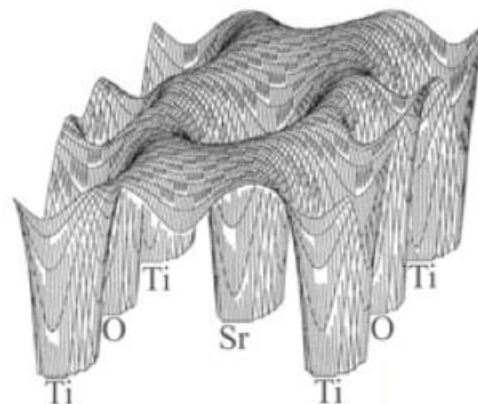
- Potencial e densidade de carga são de forma geral, sem aproximação de formato

$$\vec{r} \in \text{I} \quad \left\{ \begin{array}{l} V(\vec{r}) = \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}) \end{array} \right.$$

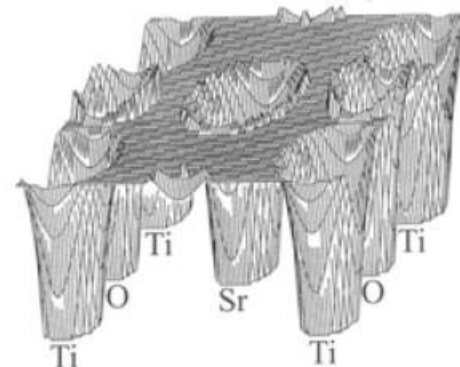
$$\vec{r} \in \text{II} \quad \left\{ \begin{array}{l} V(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{array} \right.$$



SrTiO₃



Potencial
Total



Aproximação
muffin-tin

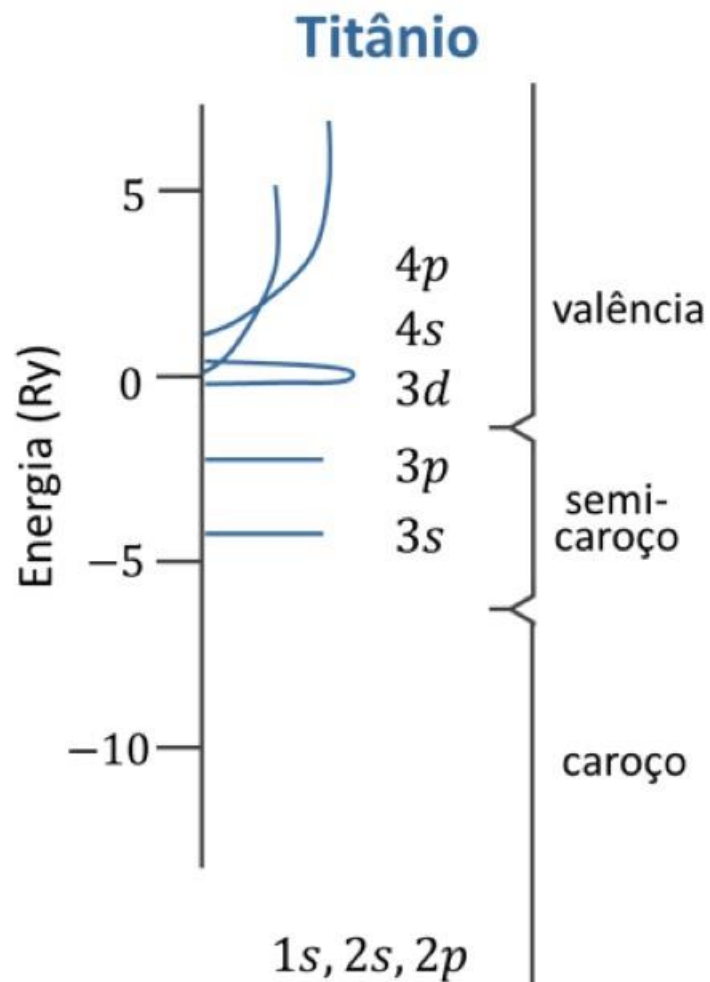


Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Características dos estados atômicos



Estados de carço:

- Baixas energias
- Confinados inteiramente na esfera atômica

Estados de semi-carço:

- Energias médias
- Número quântico principal: uma unidade menor que a valência
- Primordialmente confinados dentro da esfera atômica

Estados de valência:

- Altas energias
- Funções de onda delocalizadas



Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Limitações do método LAPW

Limitações do método LAPW												2	He											
1	H											4.00	1s ²											
1.01																								
1s ¹																								
3	Li	4	Be									5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	
6.94		9.01									10.81		12.01		14.01		16.00		19.00		20.18			
2s ¹		2s ²									2p ¹		2p ²		2p ³		2p ⁴		2p ⁵		2p ⁶			
											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar		
											26.98		28.09		30.97		32.07		35.45		39.95			
											3p ¹		3p ²		3p ³		3p ⁴		3p ⁵		3p ⁶			
			26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
			55.85	58.93	58.69	63.55	65.39	69.72	72.61	74.92	78.96	79.90	83.80											
			3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ⁹ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²	4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶											
			44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
			101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.29											
			4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ⁹ 5s ⁰	4d ¹⁰ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ²	5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶											
			76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
			190.2	192.22	195.08	196.97	200.59	204.36	207.2	208.98	(209)	(210)	(222)											
			5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁸ 6s ¹	5d ⁹ 6s ¹	5d ¹⁰ 6s ²	6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶											
			108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Uuh	113	Uut	114	Uuq	115	Uup	116	Uuh	117	Uus	118	Uuo
			(269)	(268)	(271)	(272)	(285)	(284)	(289)	(288)	(292)	(?)	(?)											
			6d ⁶ 7s ²	6d ⁷ 7s ²																				

Região com problemas nos estados de semi-carço

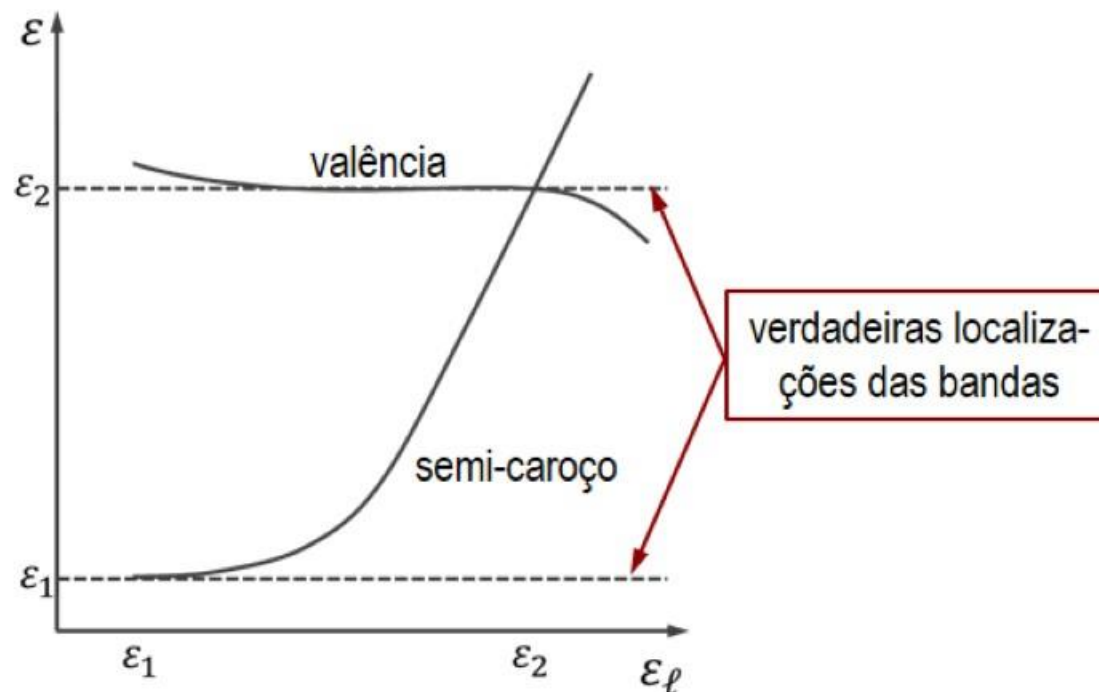
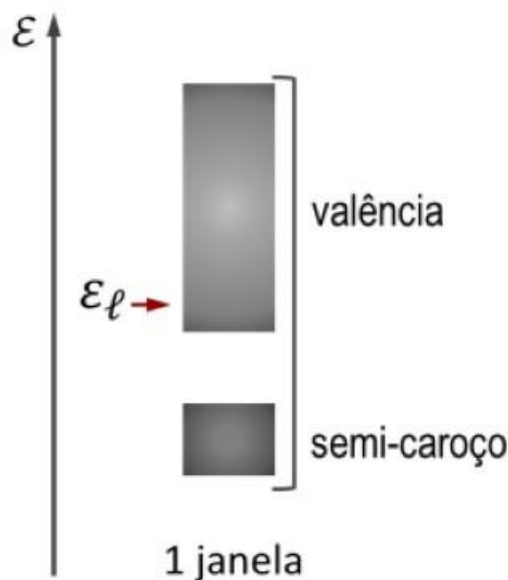
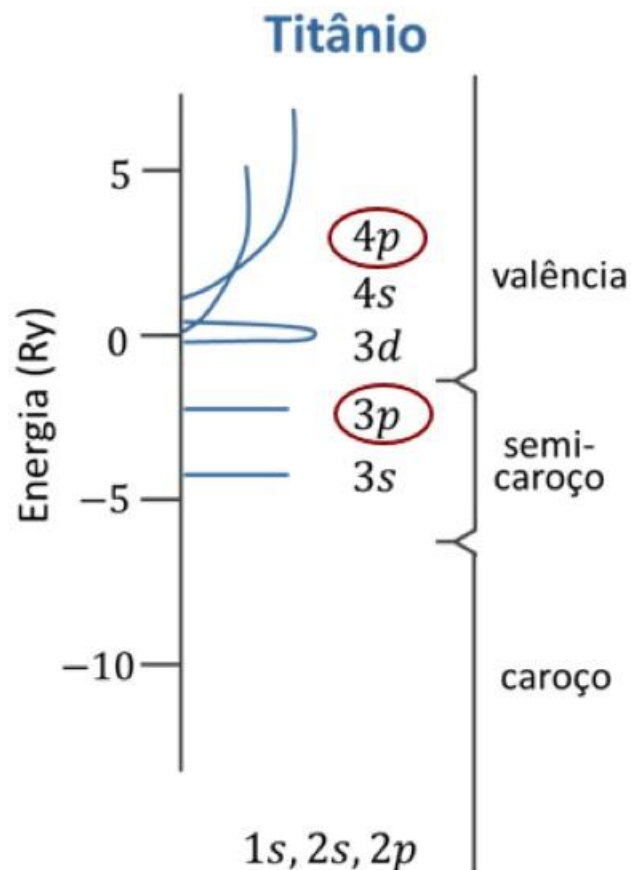


Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Limitações do método LAPW



Variação da energia de uma banda de semi-carço e uma banda de valência com a energia de linearização ϵ_ℓ .



Teoria do Funcional da Densidade



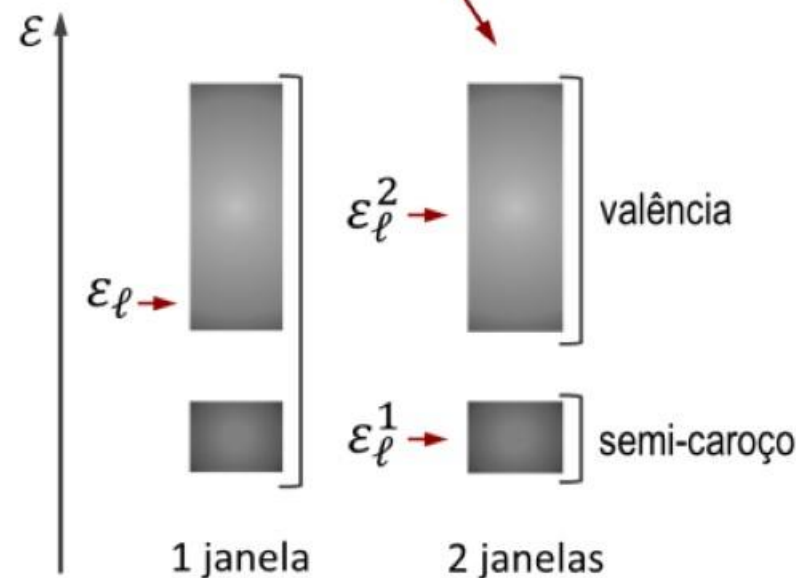
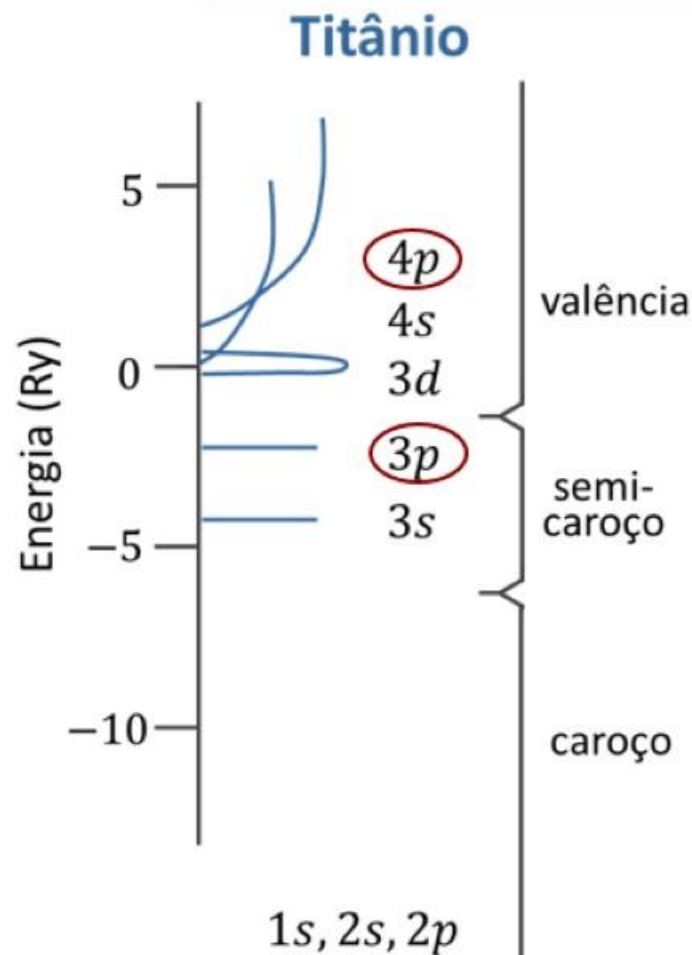
Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Orbitais locais (LO) para descrever os estados de semi-caroço



D. J. Singh

$$\phi_{LO}(\vec{r}_\alpha) = \left[A_{\ell m}^{LO} u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_1) + B_{\ell m}^{LO} \dot{u}_\ell(r_\alpha, \varepsilon_1) + C_{\ell m}^{LO} u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_2) \right] Y_{\ell m}(\hat{r}_\alpha)$$





Teoria do Funcional da Densidade



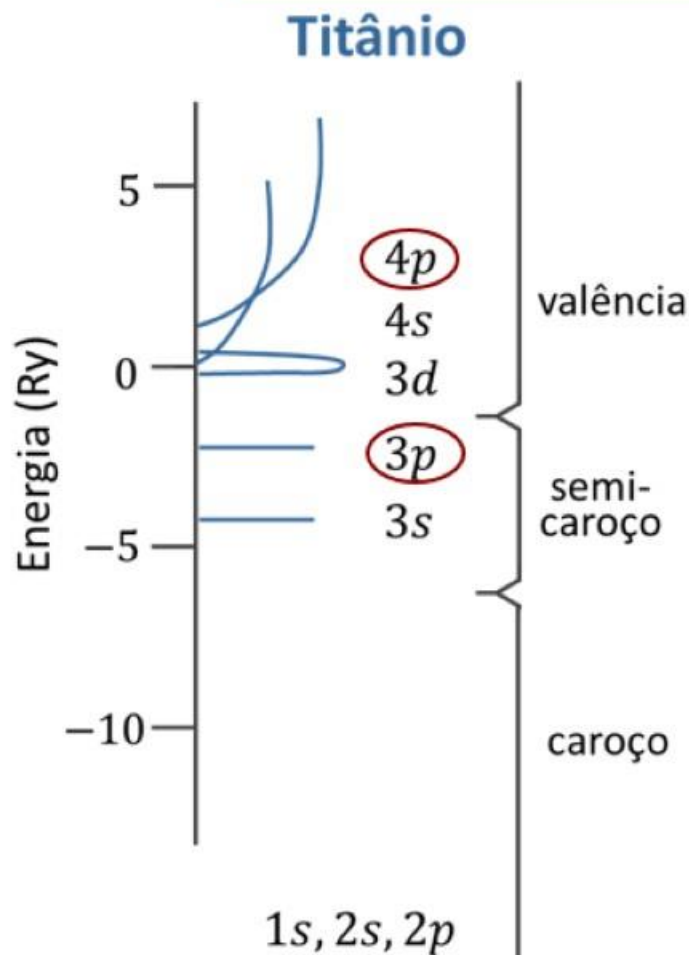
Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Orbitais locais (LO) para descrever os estados de semi-carço

$$\phi_{LO}(\vec{r}) = \left[A_{\ell m}^{LO} u_{\ell}(r_{\alpha}, \varepsilon_1) + B_{\ell m}^{LO} \dot{u}_{\ell}(r_{\alpha}, \varepsilon_1) + C_{\ell m}^{LO} u_{\ell}(r_{\alpha}, \varepsilon_2) \right] Y_{\ell m}(\hat{r}_{\alpha})$$



D. J. Singh



LO's:

- Confinados nas esferas atômicas: nulos com derivadas nulas em R_{MT} e normalizados;
- Podem descrever orbitais de mesmo número quântico azimutal ℓ mas com diferentes números quânticos principais (ex: 3p e 4p);
- Esses estados são estritamente ortogonais (semi-carço e valência)
- As caudas dos estados de semi-carço são representadas por PW's.

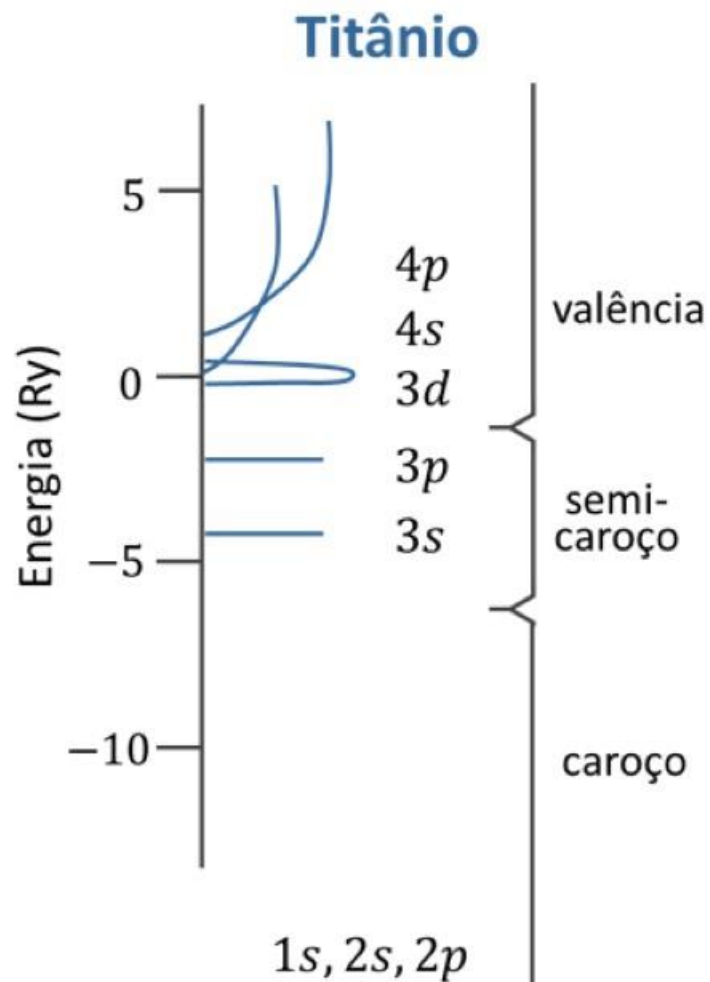


Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento relativístico



Estados de caroço:

- **Totalmente relativísticos (recalculado no processo autoconsistente)**
 - Equação radial de Dirac

Estados de semi-caroço:

- **Escalar relativístico**
- **Sem acoplamento spin-órbita**
- **Acoplamento spin-órbita (variacional)**
- **Tratado pelos LO's**

Estados de valência:

- **Escalar relativístico**
- **Acoplamento spin-órbita (variacional)**



Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento de orbitais de valência localizados

APPLIED PHYSICS LETTERS **102**, 062101 (2013)

Lanthanide impurities in wide bandgap semiconductors: A possible roadmap for spintronic devices

G. Caroena, W. V. M. Machado, J. F. Justo, and L. V. C. Assali

Motivation

- Wide bandgap semiconductors, doped with rare earth (RE) impurities $\Rightarrow$ potential applications in opto-electronic and spintronic
- RE atoms:
 - atomic configuration: $4f^n 5d^0 6s^2$
 - valence electrons: $5d^1 6s^2$
- Introduction of an on site Hubbard U potential to properly describe the $4f$ atomic-like electrons $\Rightarrow$ GGA+ U
- Show that a self-consistent procedure to compute U provides an appropriate description of the $4f$ levels



Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento de orbitais de valência localizados

APPLIED PHYSICS LETTERS **102**, 062101 (2013)

Lanthanide impurities in wide bandgap semiconductors: A possible roadmap for spintronic devices

G. Caroena, W. V. M. Machado, J. F. Justo, and L. V. C. Assali

Methodology

- Density Functional Theory (DFT)
- Generalized Gradient Approximation (GGA-PBE) + U (on-site Hubbard U potential)*
- Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave method (FP-LAPW) – WIEN2k
- Supercell approach
- Relativistic and semi-relativistic approximations
- Spin-polarized scheme
- Spin-orbit correction (variational)

*implemented in a rotationally invariant procedure:

V. I. Anisimov *et al.*, Phys. Rev. B 44, 943 (1991); G. K. H. Madsen and P. Novak, Europhys. Lett. 69, 777 (2005)

A. I. Liechtenstein *et al.*, Phys. Rev. B 52, R5467 (1995)

Lucy V. C. Assali

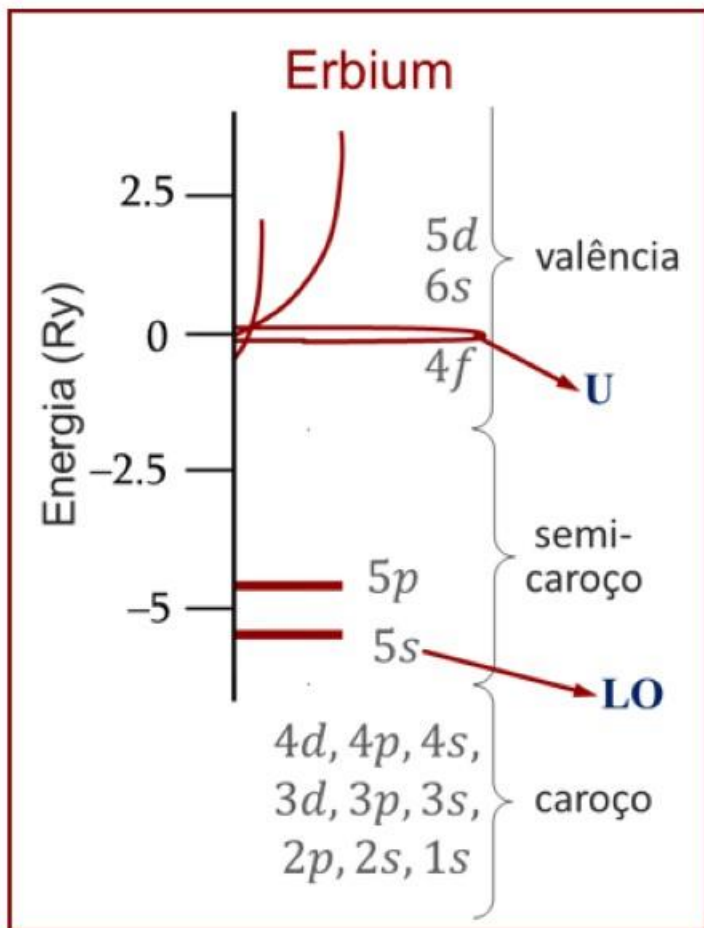


Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento de orbitais de valência localizados



⇒ Computando U para descrever corretamente os estados $4f$ das TR

- Gerar uma supercélula (N elétrons de valência) ⇒ tratar uma TR como impureza
- Modificar os dados de entrada ⇒ tratar os f^n da impureza como estados de carço
- Executar dois cálculos scf:

$$1) N - [n + (1/2)] \text{ elétrons de valência} \Rightarrow f^{[n+(1/2)]} \left\{ \begin{array}{l} \uparrow f^{[(n/2)+(1/2)]} \\ \downarrow f^{(n/2)} \end{array} \right\} \Rightarrow \varepsilon_{4f} \text{ e } \varepsilon_F$$

$$2) N - [n - (1/2)] \text{ elétrons de valência} \Rightarrow f^{[n-(1/2)]} \left\{ \begin{array}{l} \uparrow f^{[(n/2)+(1/2)]} \\ \downarrow f^{[(\frac{n}{2})-1]} \end{array} \right\} \Rightarrow \varepsilon_{4f} \text{ e } \varepsilon_F$$

$$U = (\varepsilon_{4f} - \varepsilon_F) \left[\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right] - (\varepsilon_{4f} - \varepsilon_F) \left[\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right]$$



Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento de orbitais de valência localizados

Exemplo: Computando U para o Gd metálico ($Z = 64$) : $4f^7$

Supercélula com 32 átomos (hexagonal): $N = 160$ elétrons

$$1) N - [n + (1/2)] \text{ elétrons de valência} \Rightarrow f^{[n+(1/2)]} \left\{ \begin{array}{l} \uparrow f^{[(n/2)+(1/2)]} \\ \downarrow f^{(n/2)} \end{array} \right\} \Rightarrow \varepsilon_{4f} \text{ e } \varepsilon_F$$

$$160 - 7,5 = 152,5 \text{ elétrons de valência} \Rightarrow f^{7,5} \left\{ \begin{array}{l} \uparrow f^4 \\ \downarrow f^{3,5} \end{array} \right\} \Rightarrow \varepsilon_{4f} = 3,5 \text{ eV e } \varepsilon_F = 8,7 \text{ eV}$$

$$2) N - [n - (1/2)] \text{ elétrons de valência} \Rightarrow f^{[n-(1/2)]} \left\{ \begin{array}{l} \uparrow f^{[(n/2)+(1/2)]} \\ \downarrow f^{[(\frac{n}{2})-1]} \end{array} \right\} \Rightarrow \varepsilon_{4f} \text{ e } \varepsilon_F$$

$$160 - 6,5 = 153,5 \text{ elétrons de valência} \Rightarrow f^{6,5} \left\{ \begin{array}{l} \uparrow f^4 \\ \downarrow f^{2,5} \end{array} \right\} \Rightarrow \varepsilon_{4f} = -3,8 \text{ eV e } \varepsilon_F = 8,8 \text{ eV}$$

$$U_{\text{Gd}(4f)} = (\varepsilon_{4f} - \varepsilon_F) \left[\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right] - (\varepsilon_{4f} - \varepsilon_F) \left[\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right] = (3,5 - 8,7) - (-3,8 - 8,8) = -5,2 + 12,6 = 7,4 \text{ eV}$$

Metal	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
U(4f) (eV)	6,8	7,4	7,8	7,4	7,8	8,2	8,2



Results: RE Metallic



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento de orbitais localizados de valência

metal	structure		U (eV)	a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)
Eu	BCC	theory	0	4.38	—	—	14
			6.8	4.63	—	—	14
		expt.	—	4.58	—	—	14.7
Gd	HCP	theory	0	3.67	5.59	1.53	41
			7.4	3.65	5.84	1.60	38
		expt.	—	3.63	5.78	1.59	38.3
Tb	HCP	theory	0	3.61	5.70	1.58	28
			7.8	3.64	5.81	1.60	39
		expt.	—	3.60	5.70	1.58	39.9
Dy	HCP	theory	0	3.70	5.87	1.59	22
			7.4	3.62	5.78	1.60	40
		expt.	—	3.59	5.65	1.57	38.4
Ho	HCP	theory	0	3.57	5.77	1.62	24
			7.8	3.59	5.73	1.60	42
		expt.	—	3.58	5.62	1.57	39.7
Er	HCP	theory	0	3.62	5.69	1.57	21
			8.2	3.58	5.71	1.59	42
		expt.	—	3.56	5.59	1.57	41.1
Tm	HCP	theory	0	3.66	6.03	1.65	19
			8.2	3.57	5.65	1.58	42
		expt.	—	3.54	5.56	1.57	39.7



Results: Eu metallic



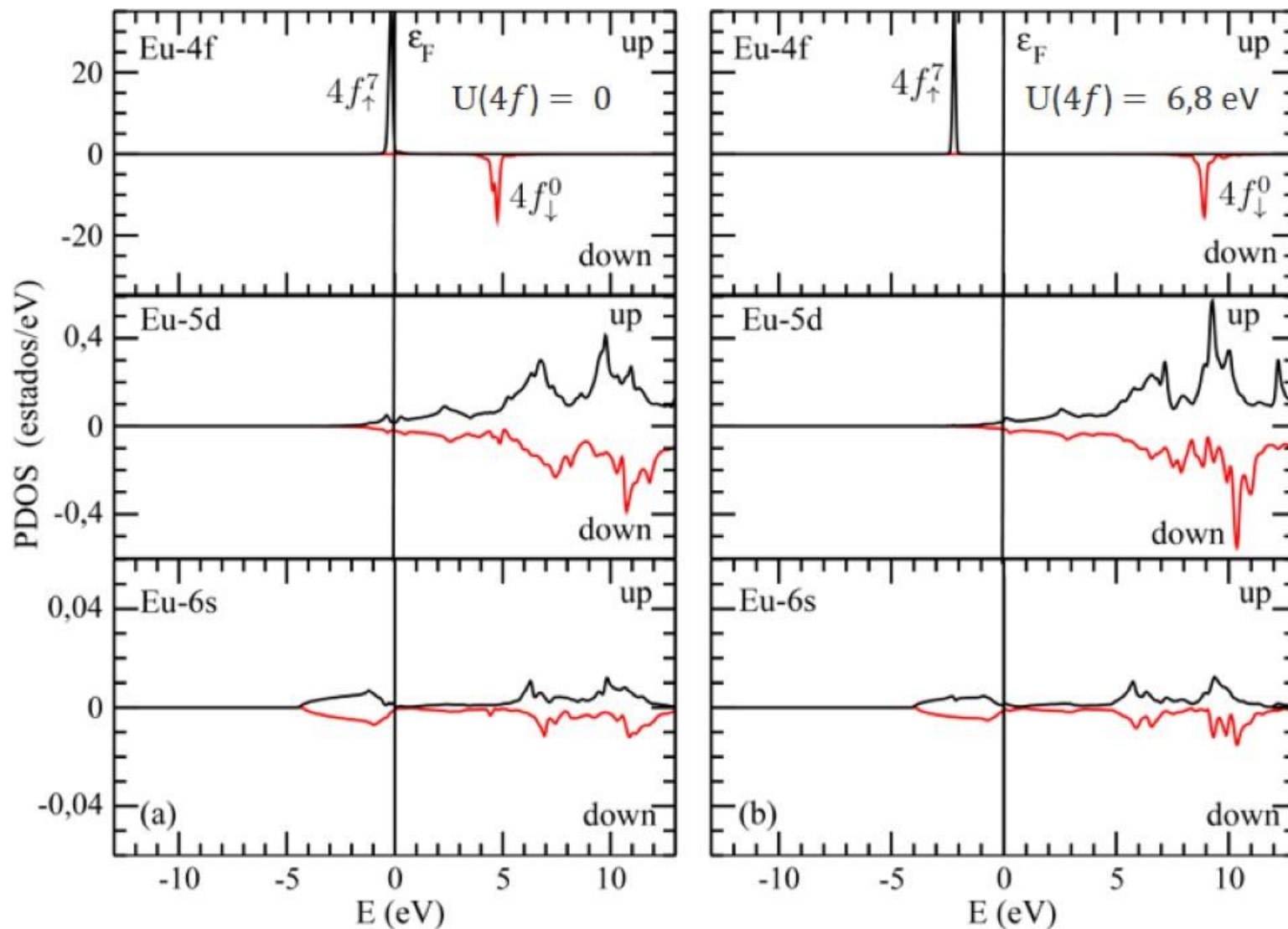
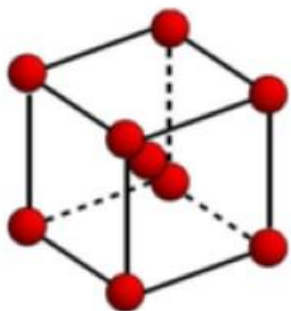
Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Eu $\Rightarrow$ Z=63

[Xe] $4f^7 6s^2 (5d^0)$

BCC – Eu^{2+}

[Xe] $4f^7$



Tratamento de orbitais localizados de valência



Results: Er metallic



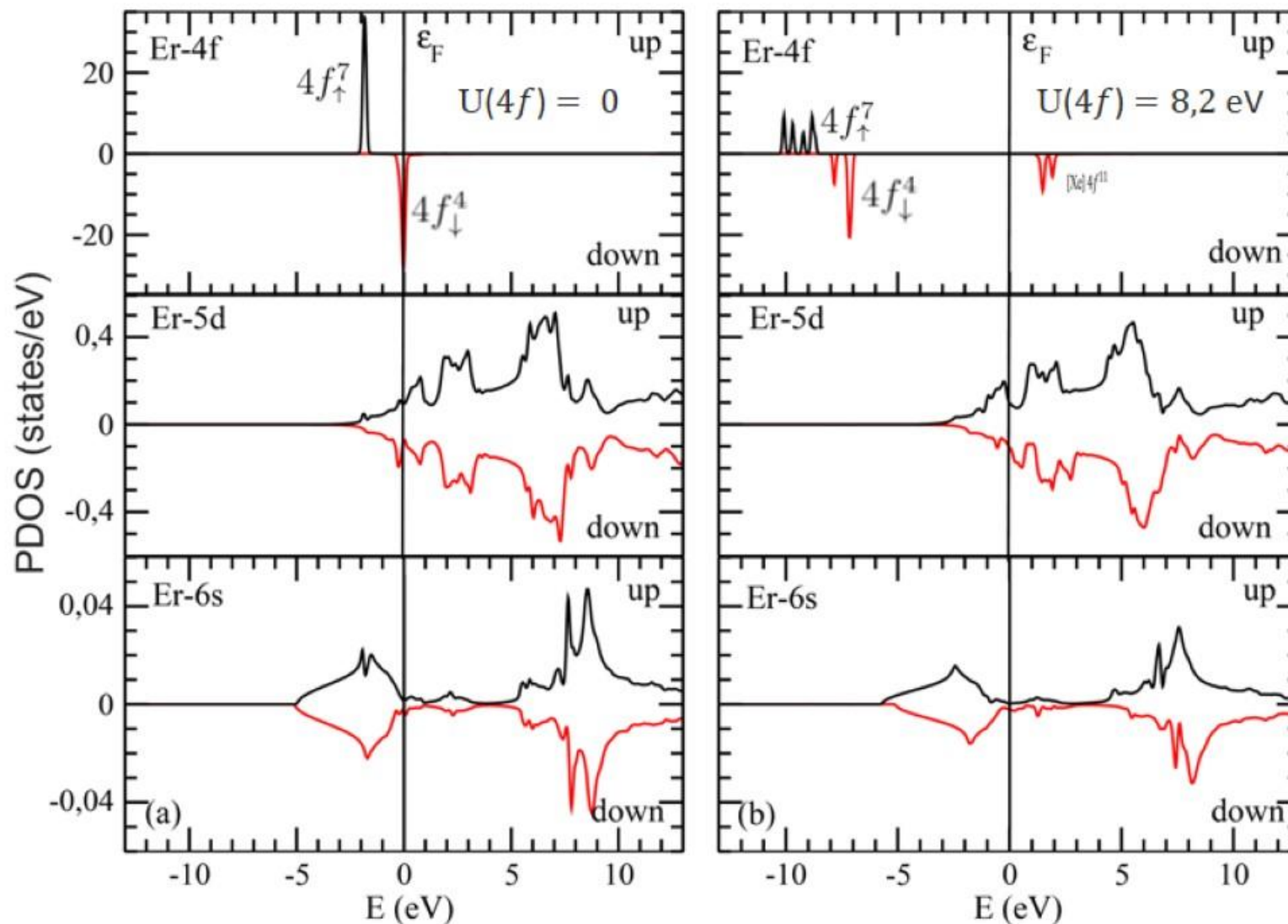
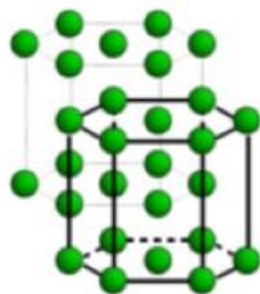
Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Er $\Rightarrow$ Z=68

[Xe] $4f^{12}6s^2(5d^0)$

HCP – Er³⁺

[Xe] $4f^{11}$



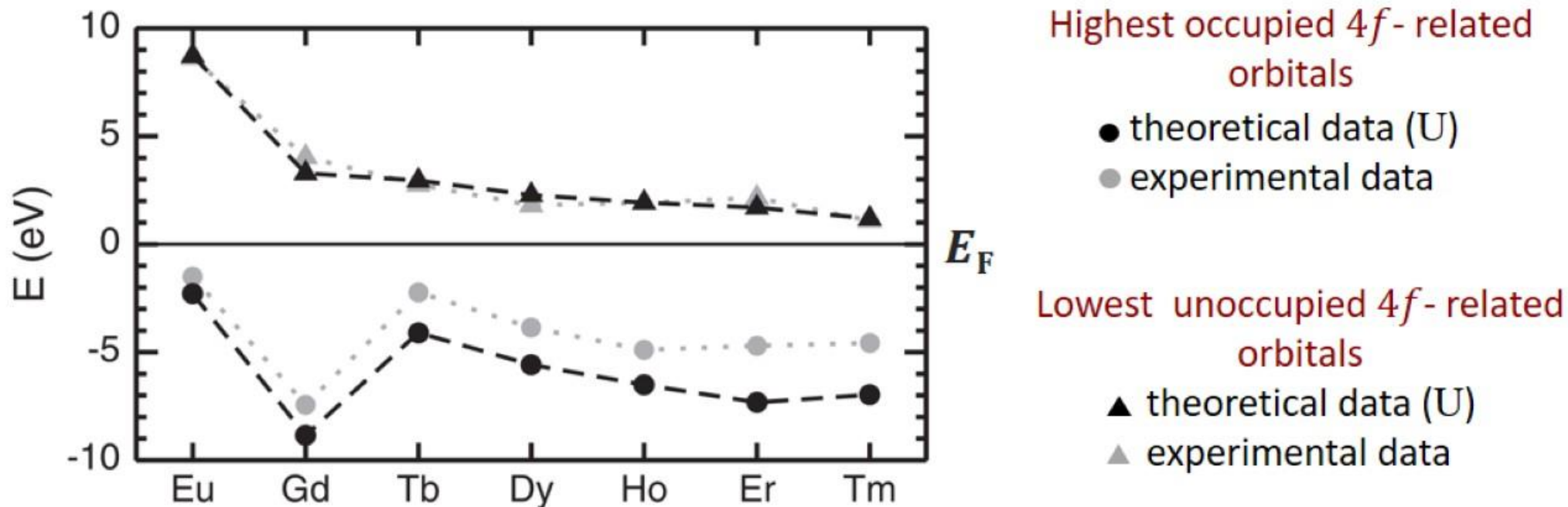
Tratamento de orbitais localizados de valência



Results: RE metals

Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento de orbitais localizados de valência



The good agreement in the trends between the theoretical and experimental data indicates that the procedure used to obtain the Hubbard U potential provides an appropriate description on the electronic correlation of the 4f electrons.

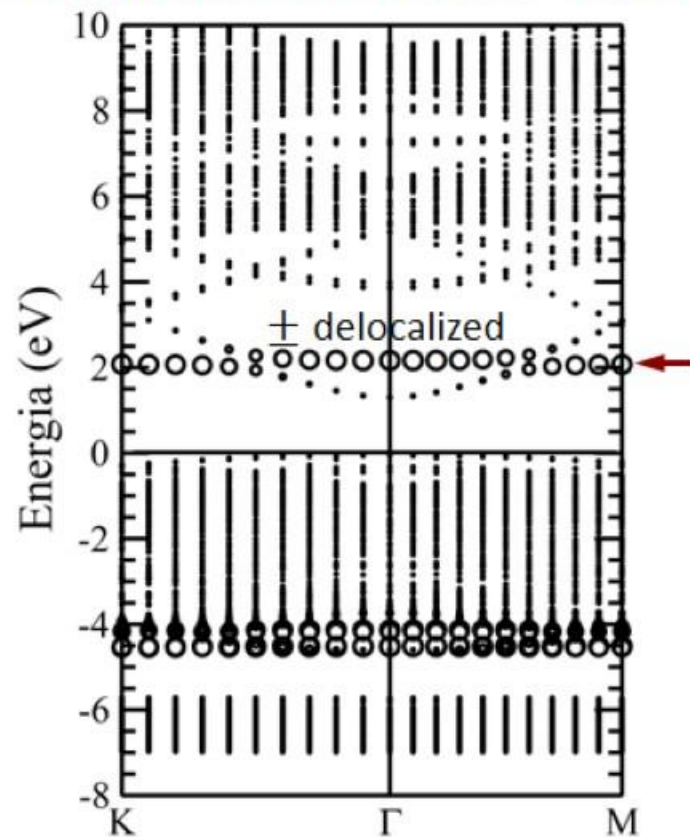


Eu in ZnO $\Rightarrow$ ZnO:(Eu_{Zn})⁰

USP

Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento de orbitais localizados de valência



$$S = 7/2$$

$$m_{\text{Eu}} = 6.9 \mu_B$$

Eu oxidation state: 2+

Impurity energy of formation

$$E_f[\text{ZnO}:(\text{Eu}_{\text{Zn}})^q] = E_T[\text{ZnO}:(\text{Eu}_{\text{Zn}})^q] - E_T(\text{ZnO}) + \mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Eu}} +$$

ZnO valence band top

$$+ q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta_q)$$

$$0 \leq \varepsilon_F \leq \varepsilon_g$$

(ε_g is the ZnO bandgap)

lines up the band structures of ZnO and ZnO:(EuZn)^q

Zn metallic

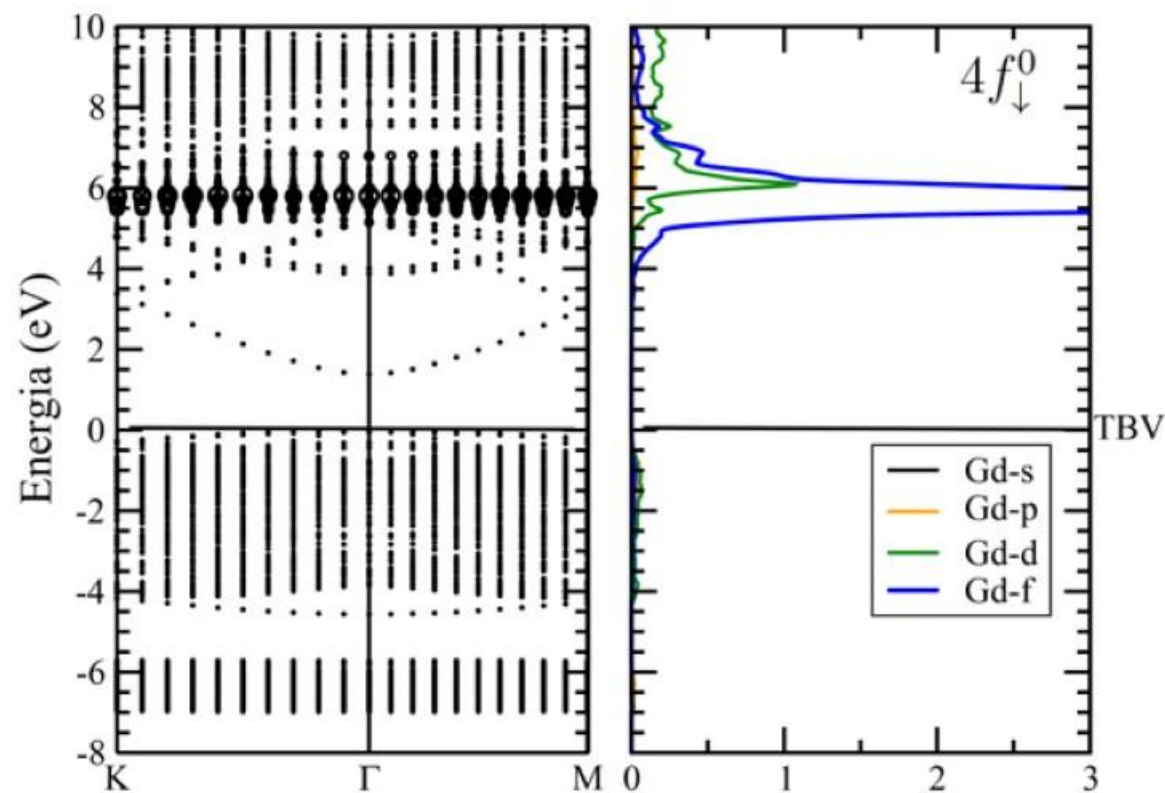
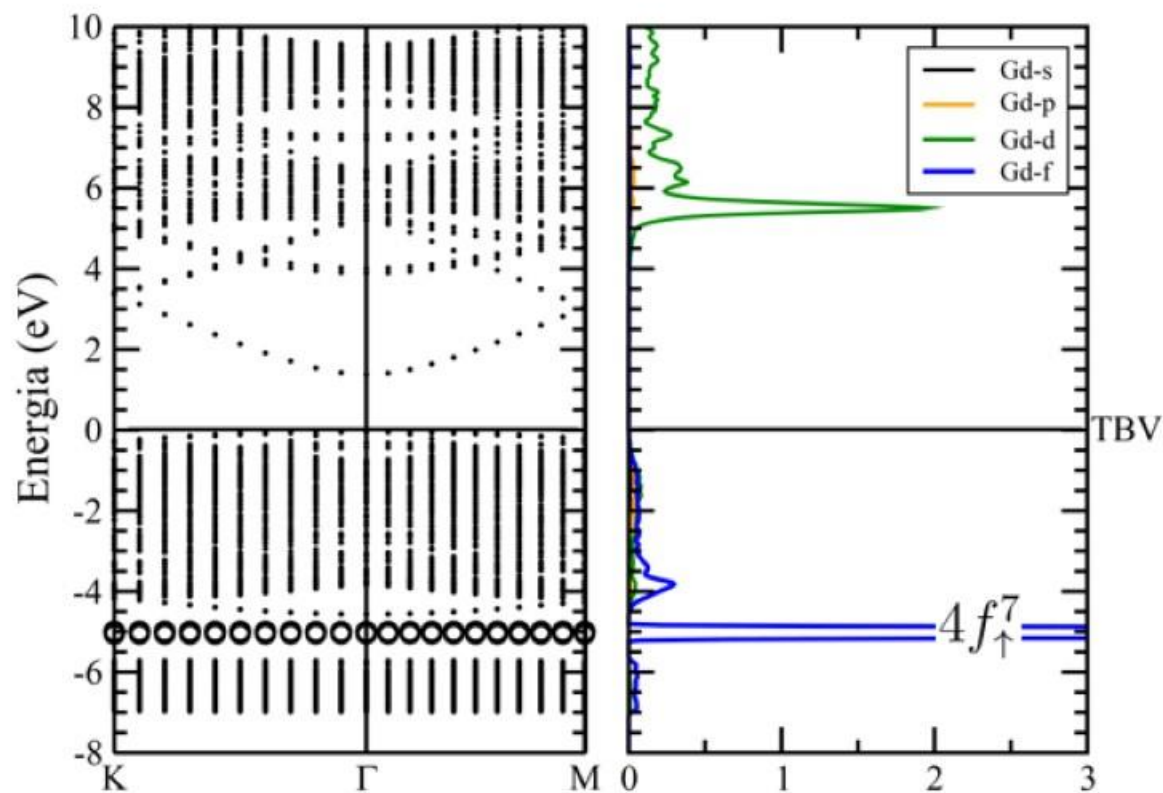
Eu metallic

Transition state (+/0)

$$\Rightarrow E_f[\text{ZnO}:(\text{Eu}_{\text{Zn}})^0] = E_f[\text{ZnO}:(\text{Eu}_{\text{Zn}})^+] \Rightarrow \varepsilon_v + 3.1 \text{ eV}$$

If $\varepsilon_g = 3.4 \text{ eV} \Rightarrow (+/0)$ at $\varepsilon_c - 0.3 \text{ eV} \Rightarrow$ ZnO:Eu_{Zn} is an *n*-type semiconductor with an activation energy of 0.3 eV

Results in agreement with photoluminescence* $\Rightarrow$ ZnO:Eu center acts as an *n*-type semiconductor with an activation energy of 0.2 eV



Estrutura de bandas e DOS projetada nos orbitais da impureza de Eu em ZnO, no estado de carga positivo. Os valores utilizados para os parâmetros de Hubbard foram $U_{3d}^{\text{Zn}} = 7,6 \text{ eV}$ $U_{4f}^{\text{Eu}} = 5,9 \text{ eV}$.

$$S = 7/2$$
$$m_{\text{Gd}} = 6.9 \mu_B$$

No energy levels in the ZnO bandgap

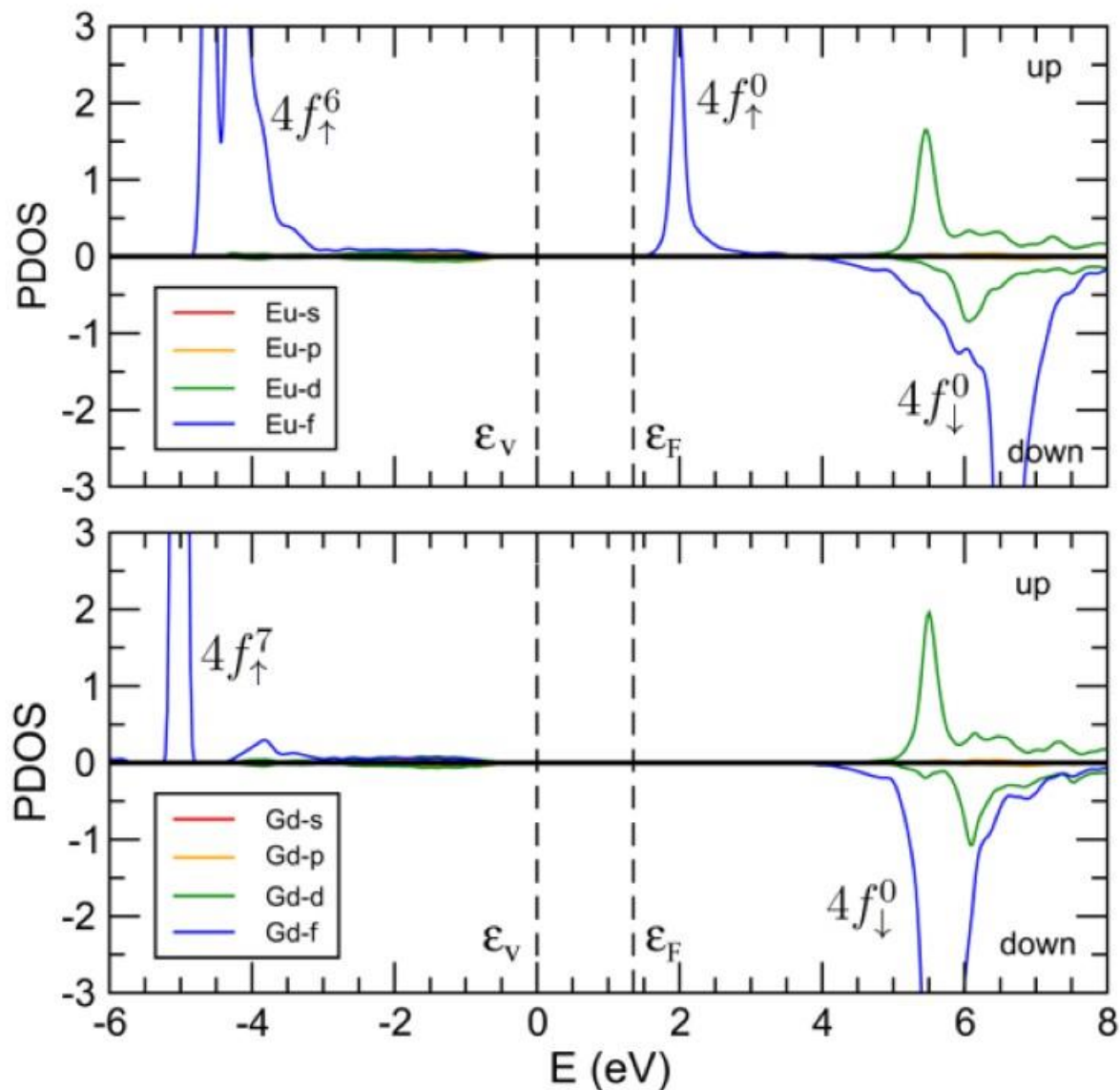
Gd oxidation state: 3+



RE impurities in ZnO $\Rightarrow$ ZnO:(RE_{Zn})⁺

Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento de orbitais localizados de valência



$$S = 3$$

$$m_{\text{Eu}} = 5.9 \mu_B$$

No energy levels in the ZnO bandgap

Eu oxidation state: 3+

$$S = 7/2$$

$$m_{\text{Gd}} = 6.9 \mu_B$$

No energy levels in the ZnO bandgap

Gd oxidation state: 3+

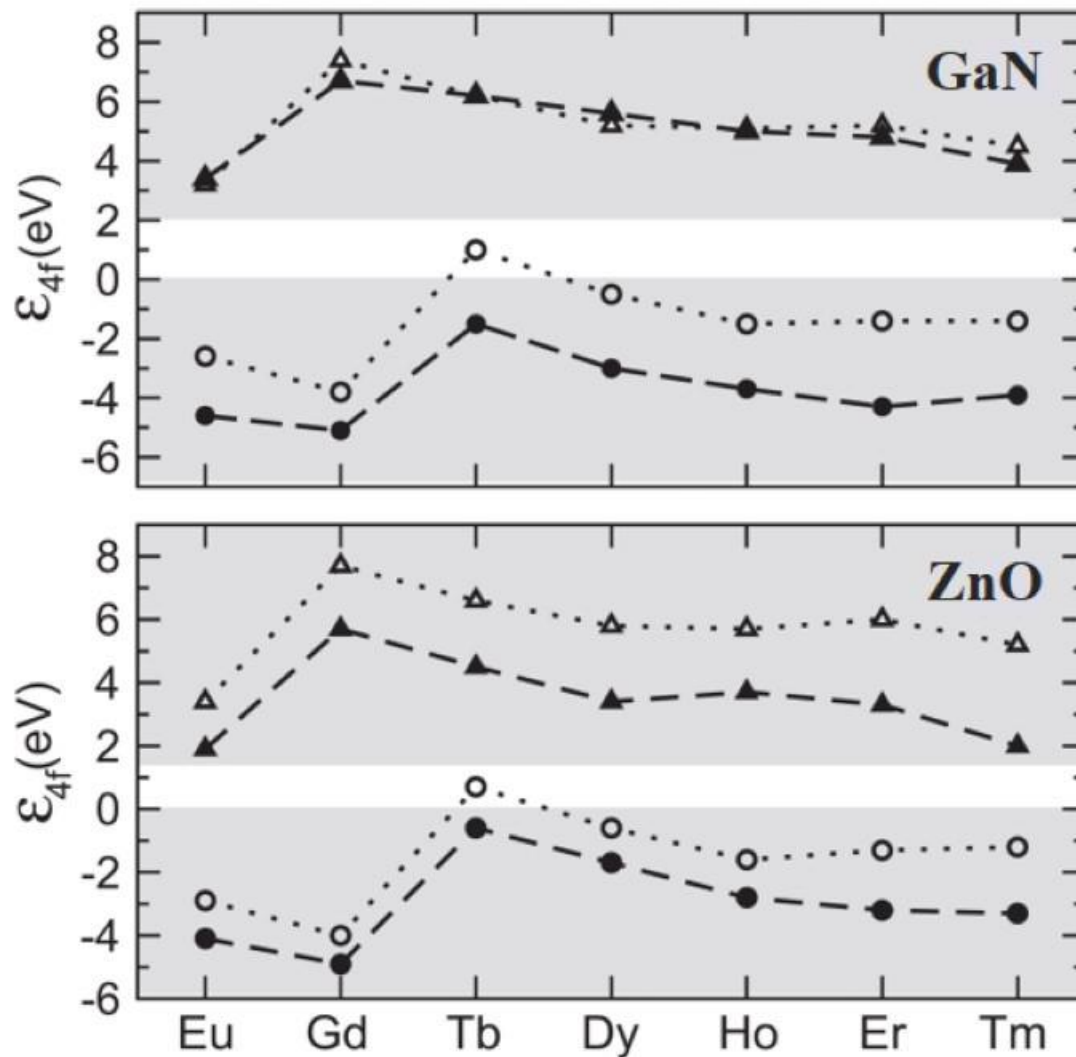


RE impurities in GaN and in ZnO



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento de orbitais localizados de valência



Highest occupied 4f-related orbitals

- theoretical data (U)
- phenomenological model

Lowest unoccupied 4f-related orbitals

- ▲ theoretical data (U)
- △ phenomenological model

No energy levels in the bandgap of GaN or ZnO

Oxidation state: RE^{3+}

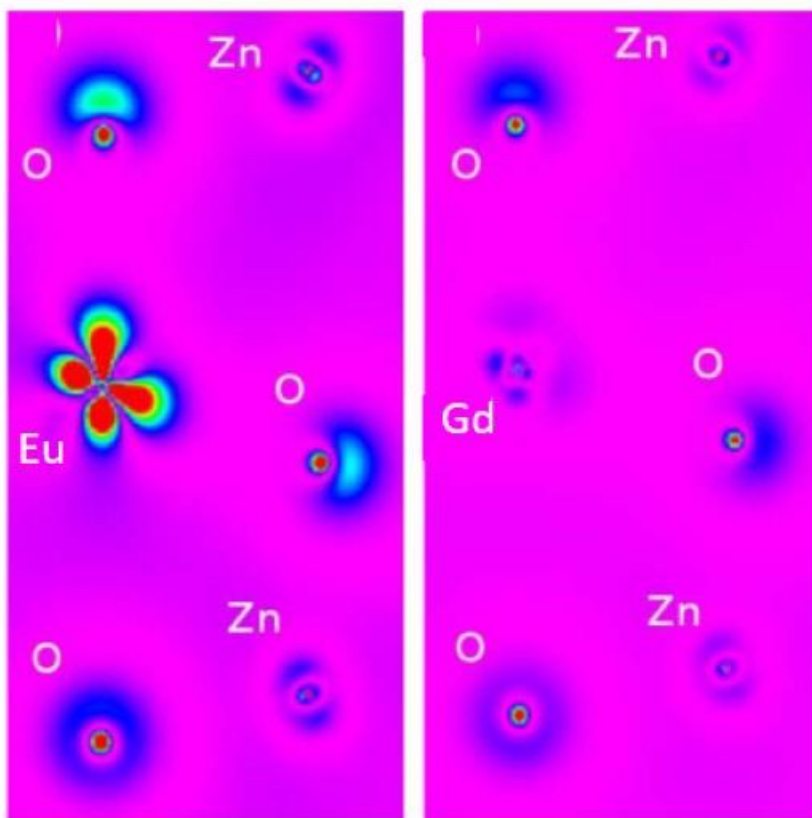


RE impurities in GaN and in ZnO



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Tratamento de orbitais de valência localizados



Electron density in the $[11\bar{2}0]$ plane for the electron in the conduction band bottom (Fermi energy level) for Eu and Gd in ZnO. The coloring goes from red (high density) to violet (low density), following the rainbow sequence

Interaction between the negative carrier spin and the Eu local moment could give rise to an effective FM coupling between the Eu spins, providing a spin polarized carrier current, within the Zener model $\Rightarrow$ spintronic devices



Conclusions

1. The RE impurities in GaN and in ZnO (from Eu to Tm) stay in a $3+$ oxidation state
2. The self-consistent procedure to compute the values of the Hubbard U parameter provides a reliable description on the electronic properties of the impurities, confirmed by comparison of the theoretical results with
 - RE in metallic phase with experimental results
 - RE impurities in GaN and in ZnO with a phenomenological model
3. The RE impurities introduce no energy levels in the material bandgap, consistent with the phenomenological model
4. RE impurities in ZnO lead to an n -type material, independent of the Fermi energy level $\Rightarrow$ strong evidence that the negative carrier could be magnetically coupled with the $4f$ -related states, which could generate spin polarized carrier currents, leading to applications in spintronic devices.



Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: FP-LAPW (Full-potential Linear Augmented Plane Wave - all electron)

Combinação alternativa de esquemas: APW+lo*

- Usa APW, mas para um valor fixo ε_ℓ (convergência superior em PW)
- Lineariza com orbitais locais adicionais (lo) (adiciona algumas funções de base extras) $\Rightarrow$ só são necessários para $\ell \leq 3$

$$\text{Região I: } \begin{cases} \psi_I(\vec{r}_\alpha) = \sum_{\ell,m} A_{\ell m}^\alpha u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_\ell) Y_{\ell m}(\hat{r}_\alpha) \\ \phi_{lo}(\vec{r}_\alpha) = \left[A_{\ell m}^{lo} u_\ell(r_\alpha, \varepsilon_1) + B_{\ell m}^{lo} \dot{u}_\ell(r_\alpha, \varepsilon_1) \right] Y_{\ell m}(\hat{r}_\alpha) \Rightarrow \text{nulos em } R_{MT} \text{ e normalizados} \end{cases}$$

Solução ótima: base mista combinando esquemas

- Usa APW + lo para estados que são difíceis de convergir: átomos com esferas de raios pequenos e estados f ou d
- Usa LAPW + LO para todos os outros átomos e momentos angulares

* E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000)

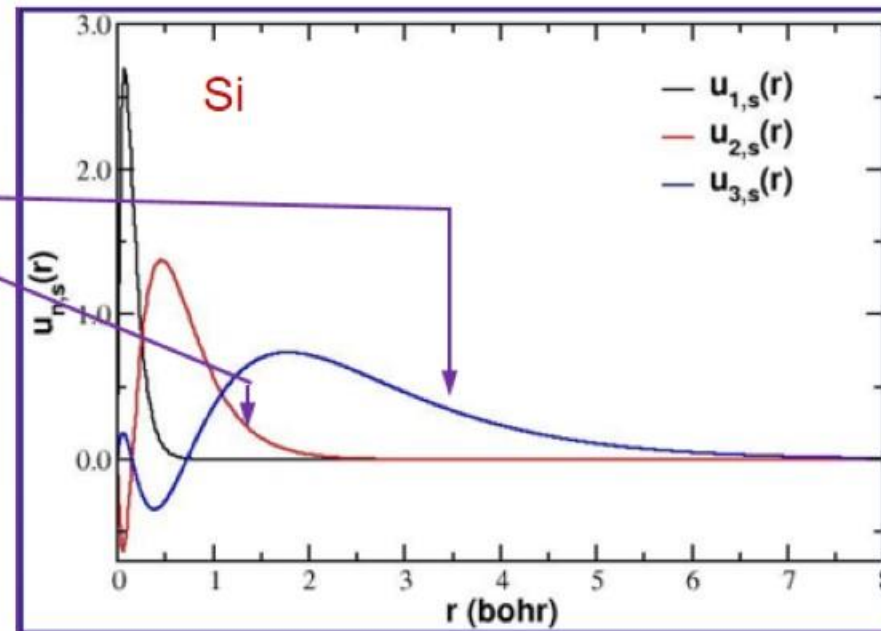


Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: ondas planas (PW) – pseudopotencial (PS)

Ondas planas:

- formam um conjunto completo e seriam a base ideal para escrever a função de onda de um cristal (teorema de Bloch) 😊



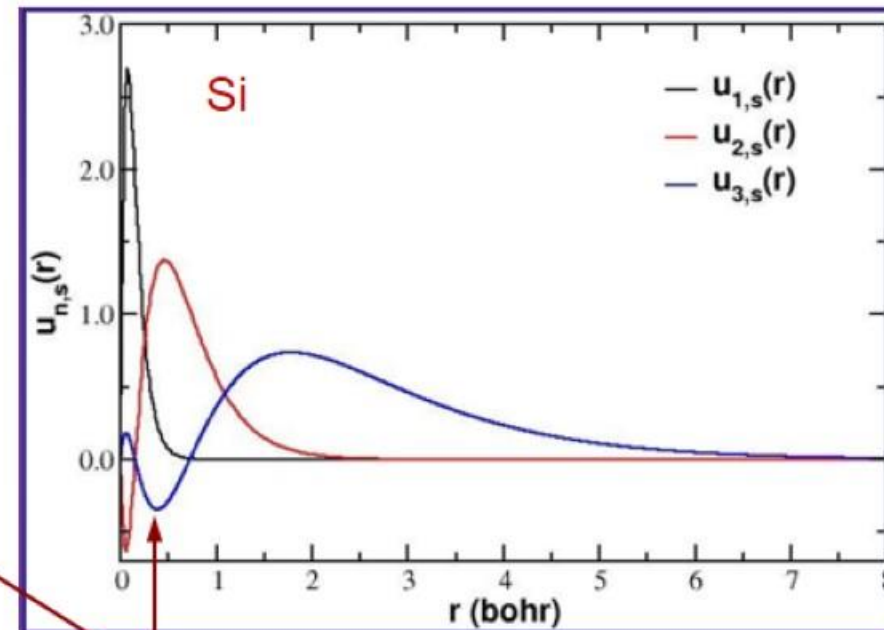


Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: ondas planas (PW) – pseudopotencial (PS)

Ondas planas:

- formam um conjunto completo e seriam a base ideal para escrever a função de onda de um cristal (teorema de Bloch) 😊
- número "praticamente infinito" de PW para descrever as rápidas oscilações das funções atômicas, perto do núcleo 😞



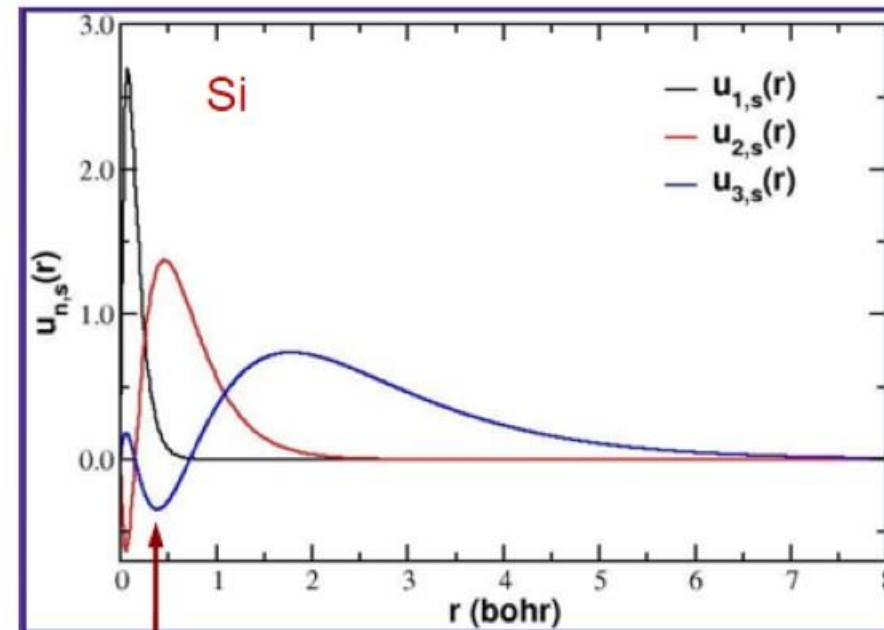


Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: ondas planas (PW) – pseudopotencial (PS)

Ondas planas:

- formam um conjunto completo e seriam a base ideal para escrever a função de onda de um cristal (teorema de Bloch) 😊
- número "praticamente infinito" de PW para descrever as rápidas oscilações das funções atômicas, perto do núcleo 😞



Incluir os elétrons de caroço só faz o cálculo ficar muito mais caro

Principal efeito dos elétrons de caroço: blindar o potencial nuclear



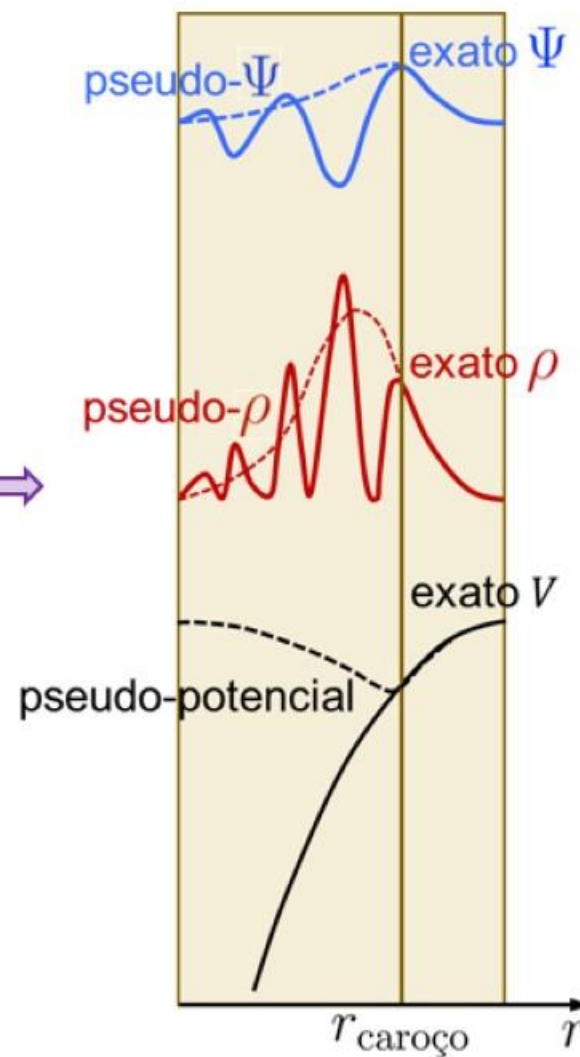
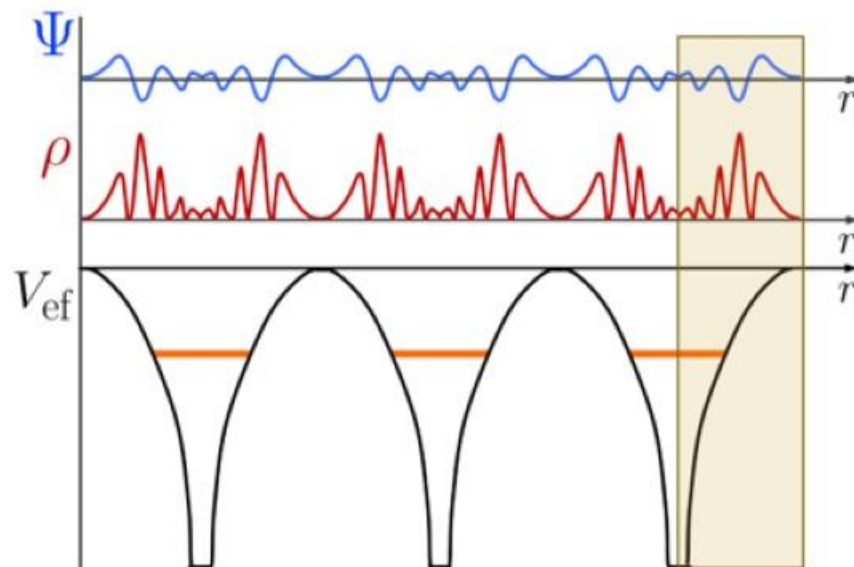
Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: ondas planas (PW) – pseudopotencial (PS)

- ❑ Potenciais “reais” apresentam a **Singularidade Coulombiana** – Z/r
- ❑ A função de onda apresenta **oscilações** (nós)
- ❑ **Ligação química** depende primordialmente da superposição das funções de onda entre átomos vizinhos (região entre núcleos)

Idéia:

Ignorar a dinâmica dos elétrons de caroço e substituir seus efeitos por um potencial efetivo



→ Forma exata de V somente necessária além de $r_{\text{caroço}}$ ou r_{corte}



Teoria do Funcional da Densidade



Métodos para resolver as equações de KS: ondas planas (PW) – pseudopotencial (PS)

Herring (1940) $\Rightarrow$ propôs o método OPW para superar a aproximação *muffin-tin* do potencial

Método OPW $\Rightarrow$ funções de onda dos elétrons de valência são construídas como uma combinação linear de ondas planas com funções atômicas e, por construção, ortogonais aos estados de caroço

Philips e Kleinman (1959) $\Rightarrow$ mostraram que é possível construir uma função de onda suave de estados de valência $\tilde{\phi}_v$, não ortonormal aos estados de caroço ϕ_c , combinando os estados de caroço com as funções de onda de valência verdadeiras ϕ_v da seguinte forma

$$|\tilde{\phi}_v\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\phi_c\rangle$$

$\alpha_{cv} = \langle \phi_c | \tilde{\phi}_v \rangle \neq 0$

satisfaz a equação de Schrödinger modificada

$$\hat{H}_{PS} |\tilde{\phi}_v\rangle = \left[\hat{H} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \right] |\tilde{\phi}_v\rangle = \varepsilon_v |\tilde{\phi}_v\rangle$$

$\Rightarrow$ mesmos autovalores da hamiltoniana original mas com funções de onda mais suaves e sem nós

$\Rightarrow$ potencial associado a esta pseudo-hamiltoniana $\Rightarrow$

$$\hat{V}_{PS} = \hat{V} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \Rightarrow \text{pseudopotencial}$$