

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Estudio Teórico-Experimental de
la densidad de estados
electrónicos en cristales de
 KCl:Cu^+

T E S I S

Que para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Física)

presenta:

Lic. Margarita Franco Ortiz

Hermosillo, Sonora, México

Abril del 2006.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Dedicatoria

...a mis padres que siempre están conmigo y que me apoyan en todos mis sueños, me han dejado volar, ser libre y enseñarme a vivir de amor aunque muchas veces creemos que no se puede, gracias por todo son lo más importante que tengo y lo que llena mi vida de gran manera los quiero mucho y siempre voy a estar con ustedes.

...a mi hermana Isolda por estar en cada momento y enseñarme tantas cosas...
Por ser como sólo ella es... TQM

...también a los nuevos integrantes de la familia Ivan y por los que vendrán...

...a mis amigos y compañeros que siempre están conmigo no importando la distancia en especial a "Lily" mi amiga del alma, por enseñarme que la amistad mágica, existe... Ella es el mejor ejemplo!, y a todas aquellas personas que me ayudaron a formarme y ser más fuerte.

Agradecimientos

Hay tantas personas a las cuales me gustaría agradecerles empezare por mis compañeros Fernando, Manolo, Francisco, Nora, Daniel por el maravilloso ambiente de trabajo, por su apoyo y amistad en el que me han acogido.

A Marco Antonio López Esquer por soportar mis peores momentos por que soy muy terca, por su apoyo personal y sobre todo por su amistad.

Un agradecimiento especial en este trabajo es para mis directores de Tesis Dr. Raúl Aceves Torres y Álvaro Posada Amarillas que supieron guiarme aunque la mayoría de las veces estaba mas despistada de lo normal, pero sobre todo por su paciencia en mis lentos avances.

También quiero agradecer a una parte muy importante del departamento a *todas* las secretarias en especial a Sandra que gracias a ella todos mis papeles están en orden, a Mary Cruz por estar al pendiente de mi. Pero sobre todo por su apoyo secretarial y su amabilidad hacia mi persona.

Al comité de Tesis: Dr. Álvaro Posada Amarillas, Dr. Raúl Aceves Torres, Dr. Roberto Núñez González y Dr. Ricardo Antonio Rodríguez Mijangos, por sus observaciones y correcciones para mejorar el contenido de este manuscrito.

A CONACyT por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de postgrado.

A la Unirsidad de Sonora por permitirme usar sus instalaciones.

Contenido

1 Halogenuros Alcalinos HA	7
1.1 Antecedentes	7
1.2 Características de la Estructura FCC	9
2 Herramienta Teórica	11
2.1 Método de Cálculo	11
2.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer	12
2.1.2 Función de Onda Electrónica	14
2.1.3 Método de Hartree-Fock	16
2.1.4 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	17
2.1.5 El Funcional de Correlación e Intercambio	22
2.1.6 El Método LAPW	24
2.1.7 Detalles del Cálculo Numérico	27
2.2 Teoría de Absorción	28
2.2.1 Transiciones Electrónicas de Iones en Sólidos	28

2.2.2	Sección Eficaz de Absorción	30
2.3	Metodología Experimental	32
2.3.1	Elaboración de los Cristales KCl:Cu ⁺	32
2.3.2	Absorción Óptica	34
2.3.3	Termoluminiscencia TL	35
3	Resultados y Discusión	38
3.1	Resultados del Cálculo	38
3.1.1	KCl	39
3.1.2	KCl:Cu ⁺	43
3.2	Resultados Experimentales	52
3.2.1	Absorción	52
3.2.2	Termoluminiscencia	53
4	Conclusiones	55
A	Descripción General del Programa WIEN2k	57
A.1	Estructura General del Programa	57
A.2	Programas de Inicialización	58
A.3	Datos del Sólido (<i>StructGenTM</i>)	58
A.4	Cálculos de Campo Autoconsistente	63
A.5	Cálculo de Propiedades	64
A.6	Densidad de Estados (TETRA)	65

Introducción

El estudio de los procesos de formación de defectos con radiación en materiales halogenuros alcalinos (HA) es un tema de investigación que durante las últimas décadas ha recobrado un renovado interés debido principalmente a la variedad de potenciales aplicaciones que estos materiales presentan. Dosímetros termoluminiscentes (TL) para radiación UV, materiales para almacenar rayos X en la forma de defectos puntuales para su uso como memorias ópticas basados en el fenómeno de luminiscencia óptica estimulada (OSL) y materiales centelladores, son solo algunos ejemplos [1-6]. Es bien conocido que en cristales puros y dopados de HA, los efectos de la irradiación con rayos X es la producción de defectos de Frenkel (este defecto se da cuando un átomo o ión se lleva desde una posición de la red de Bravais a una nueva posición intersticial que no está normalmente ocupada por un átomo), principalmente centros F y H.

En cristales de KCl y KBr dopados con iones de europio, se ha mostrado que la irradiación con luz UV también se generan defectos F y H, a pesar de que la energía de la irradiación es menor al ancho de banda prohibida de estos materiales [7,8]. En este caso, el proceso de formación de defectos es un tema aún en discusión debido a que en la mayoría de los casos, la energía de la radiación es menor a la banda prohibida de los cristales HA ($E_g > 5.9$ eV) por lo que no es posible ionizar los iones de halógenos, precursores del mecanismo de formación de defectos como es en general aceptado en el caso de irradiación con rayos X [9]. En un trabajo previo [10], el espectro de absorción óptica de KCl:In^+ en la región de alta energía (> 6.0 eV) muestra

dos bandas de absorción que se adscriben (sin formular un modelo) a excitón perturbado y de transferencia de carga. Un resultado muy relevante de esos espectros de absorción (que no se discuten en este trabajo), es la extensión progresiva de la cola de la banda de excitón en dirección de menores longitudes de onda a medida que la concentración de las impurezas de In^+ se incrementa.

Con el objeto de proponer un modelo alternativo y/o complementario a la hipótesis para los procesos de formación de defectos, por radiación UV, en HA dopados con impurezas mono y divalentes, esta tesis contiene dos partes, una teórica y otra experimental. En la teórica se estudia el efecto de la impureza sobre las propiedades electrónicas, sin y con relajación. Experimentalmente se hace la síntesis del material y estudios de absorción óptica y de TL. Los cálculos se harán bajo el esquema de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)[11], modelando al cristal con impurezas mediante una supercelda de dimensiones apropiadas al equipo de computo. De aquí se obtendrá la densidad total de estados (DOS), la estructura de bandas y mapas de densidad de carga. El modelo se probará con el sistema $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ y los cálculos serán comparados con resultados experimentales.

La presente investigación se ha organizado de la siguiente manera: En el capítulo 1 se hace una descripción general de los materiales HA, poniendo especial atención en las propiedades cristalográficas, electrónicas y de simetría, como son el número atómico y el parámetro de red. En el capítulo 2 se presenta una breve introducción de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y el método Ondas Planas aumentadas y linealizadas (Linearized Augmented

Plane Wave LAPW). Estos métodos son los que utiliza el programa WIEN2k en el cálculo de las propiedades electrónicas, empezando por generar las ecuaciones de Kohn-Sham por medio del (DFT) resolviéndolas por el método LAPW. También se hace un breve desarrollo de la teoría acerca de la absorción y emisión por iones en cristales usando los coeficientes de Einstein hasta llegar a la ecuación de Smákula. Esta ecuación nos permite relacionar el número de centro absorbentes y que pueden ser obtenidos experimentalmente. La densidad de estados, densidad de carga y bandas de energía en conjunto con los resultados experimentales se muestran en el capítulo 3. Algunos resultados son comparados con aquellos reportados en la literatura con el objeto de confirmar la validez del método. El capítulo 4 contiene el análisis y la discusión de la investigación, cuyos resultados más importantes son resumidos en el mismo.

Capítulo 1

Halogenuros Alcalinos HA

1.1 Antecedentes

Los compuestos iónicos han sido objeto de un gran número de estudios tanto teóricos como experimentales, en especial los materiales del tipo KCl, LiCl, NaCl, etc., conocidos como Halogenuros Alcalinos (HA), ya que tradicionalmente han sido utilizados para validar nuevos modelos fenomenológicos y metodologías de primeros principios, dirigidas a describir las propiedades de los cristales iónicos debido a su sencilla estructura cristalina y a sus aplicaciones en diversos campos de la tecnología. Los HA son compuestos iónicos formados por metales alcalinos y átomos de halógenos; los metales alcalinos están en el grupo I de la tabla periódica y son Litio, Sodio, Potasio, Rubidio, etc. Estos elementos tienen baja energía de ionización (4 a 5 eV) y, por lo tanto, una gran tendencia a perder el único electrón de valencia. Los elementos alcalinos se caracterizan por tener un único electrón en un orbital

s ($l=0$) situado fuera de la estructura de un gas noble; la pérdida de este electrón ocasiona el estado de oxidación característico para el grupo. Por su parte los halógenos están en el grupo VII, el cual está formado por Fluor, Cloro, Bromo, etc. Estos elementos tienen una electronegatividad media que esta entre las más altas de la tabla periódica. Los halógenos tienen altas energías de ionización (10 a 17 eV) y alta afinidad electrónica [12-14].

De la gran cantidad de trabajo teórico realizado en materiales HA, muchos se han enfocado al conocimiento de la estructura de bandas y propiedades electrónicas de materiales puros. Existen varios métodos que han sido utilizados para hacer cálculos de primeros principios (*ab initio*), como son Onda Plana Aumentada (APW)[16], Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) entre otros. La base de los métodos "*ab initio*" es resolver directamente la ecuación de Schrödinger. Como no es posible realizarlo directamente salvo para sistemas realmente sencillos, entonces se emplean aproximaciones consideradas válidas bajo ciertas condiciones.

La metodología para dar solución a las ecuaciones se pueden clasificar según si se introducen parámetros empíricos o no. A los que solo trabajan con constantes universales, calculando todo lo que sea necesario en las ecuaciones, se les denomina "*ab initio*", y aquellas que sustituyen expresiones necesarias dentro del cálculo por valores experimentales convenientes o parámetros de ajuste se les llama semiempíricos.

1.2 Características de la Estructura FCC

Existen tres tipos de redes en el sistema cúbico: La red cúbica simple (SC Simple Cubic), la red cúbica centrada en el cuerpo (BCC Body Centered Cubic) y la red cúbica centrada en las caras (FCC Face Centered Cubic). El material que estamos estudiando tiene estructura FCC cuyas características son: El número de puntos de la red por celda son 4, el volumen de la celda convencional es a^3 , el volumen de la celda primitiva es $\frac{1}{4}a^3$, los ángulos de la celda convencional son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y los vectores base están dados por $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ los cuales son iguales. Las esferas de mayor radio representan al Cloro y las esferas pequeñas representan al Potasio.

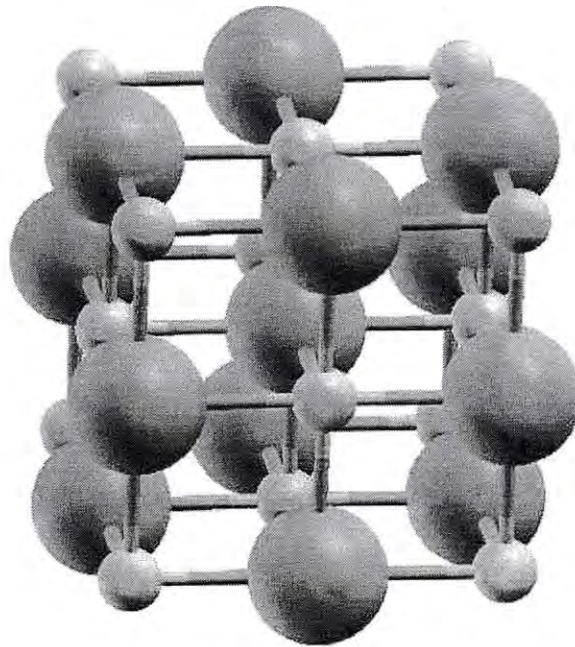


Figura 1.1: Celda convencional para KCl.

En esta tesis el cálculo teórico se hace con una celda unitaria convencional de 4 átomos, en el caso de KCl, y con una supercelda de 64 átomos con una impureza para el sistema de KCl:Cu⁺:

Capítulo 2

Herramienta Teórica

2.1 Método de Cálculo

Un sólido es una colección de partículas cargadas positivamente (núcleos) y partículas con carga negativa (electrones). Si se tienen N núcleos con Z electrones correspondientes a cada uno de ellos, estamos tratando un problema de $N+ZN$ partículas interactuando electromagnéticamente. Este es un sistema de muchos cuerpos, y debido a las dimensiones de las partículas, se requiere utilizar la mecánica cuántica para describirlo. Para obtener las propiedades de cualquier sistema cuántico es necesario resolver la ecuación de Schrödinger del sistema, esto es

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_i) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_i) \quad (2.1)$$

donde el Hamiltoniano \hat{H} esta compuesto por la energía cinética y potencial, las cuales deben estar definidas para todos los cuerpos que constituyen el sólido. El Hamiltoniano exacto del sistema de muchas partículas esta dado

por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (2.2)$$

donde la masa de los núcleos M_i esta situada en \mathbf{R}_i , mientras que los electrones tienen masa m_e y están en \mathbf{r}_i . El primer término representa la energía cinética de los núcleos, mientras que el segundo término representa la energía cinética de los electrones. Los tres últimos términos describen la interacción de Coulomb entre electrones, entre electrones y núcleos y entre núcleos, respectivamente. Para tener una solución aproximada pero aceptable a nuestro problema, es necesario hacer diferentes aproximaciones.

2.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

La primera aproximación es la de Born-Oppenheimer, la cual consiste en analizar el movimiento entre el núcleo y los electrones. Dado que el núcleo es mucho más pesado que los electrones y por esto son mucho mas lentos, entonces podemos asumir que los núcleos están estáticos en cierta posición dentro del cristal. Se tiene ahora un conjunto de electrones moviéndose dentro de un potencial externo generado por los núcleos atómicos. Con ello, la energía cinética de los núcleos y sus interacciones son constantes y podemos separar \hat{H} en un Hamiltoniano electrónico (esto implica que el último término es una constante), de esta manera ahora tenemos solamente NZ electrones interactuando entre si y con los núcleos. Con esto \hat{H} se reduce a tres términos

más una constante,

$$H^e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + cte. \quad (2.3)$$

y un Hamiltoniano nuclear de la siguiente forma

$$H^n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + E^e \quad (2.4)$$

donde E^e se refiere a la energía que resulta de resolver la ecuación de Schrödinger electrónica.

Por lo tanto la ecuación de Schrödinger puede ser separada en una parte electrónica y otra parte nuclear, lo cual permite tener una función de onda como:

$$\Psi(r, R) = \Psi^e(\vec{r}_i) \Psi^n(\vec{R}_j) \quad (2.5)$$

donde $\Psi^e(r_i)$ es la función asociada a la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger y $\Psi^n(R_j)$ corresponde a la función de onda asociada a los movimientos nucleares. Como $\hat{H} = \hat{H}^e + \hat{H}^n$ y $E = E^e + E^n$, la ecuación de Schrödinger puede ser descrita por:

$$\hat{H} \Psi^e(\vec{r}_i) \Psi^n(\vec{R}_j) = E \Psi^e(\vec{r}_i) \Psi^n(\vec{R}_j) \quad (2.6)$$

separando la parte electrónica y la parte nuclear se tiene:

$$\begin{aligned} H^e \Psi^e(\vec{r}_i) &= E^e \Psi^e(\vec{r}_i) \\ H^n \Psi^n(\vec{R}_j) &= E^n \Psi^n(\vec{R}_j) \end{aligned}$$

El problema cuántico de muchos cuerpos que se obtuvo después de la primera aproximación es más sencillo que el problema original, pero aún es

difícil de encontrar la solución exacta. Para resolver este inconveniente el uso de métodos computacionales se ha vuelto indispensable. Esto es debido a que la complejidad de tales sistemas impide la aplicación de métodos analíticos. Por tanto, se han desarrollado principalmente dos clases de metodologías; los métodos semiempíricos y los métodos de primeros principios. Los primeros son computacionalmente menos exigentes pero necesitan de parámetros ajustados a datos experimentales o previamente calculados con métodos *ab-initio*, los segundos requieren de una capacidad de cómputo mayor, pero son más precisos. Además, requieren de muy poca información del material, de hecho sólo necesitan como entrada la especie atómica. Existen varios métodos que resuelven estos problemas, ejemplo de éstos son: Método de Hartree-Fock y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), los cuales serán desarrollados más adelante.

2.1.2 Función de Onda Electrónica

En el problema de muchos electrones es imposible hablar de propiedades específicas de un solo electrón. Sin embargo, si podemos hablar de las propiedades de un sistema de electrones como son la energía total, así como la función de onda entre otras propiedades. Para construir una función de onda es necesario considerar las siguientes aproximaciones o restricciones:

Principio de Exclusión de Pauli

Se sabe que un electrón se puede describir con tres coordenadas espaciales (\vec{r}) y una orientación del espín. Si analizamos un sistema de N electrones,

su función de onda será una función de las coordenadas de cada una de las partículas. Como tenemos un sistema de fermiones se debe de cumplir el principio de exclusión o principio de antisimetría, es decir, un cambio de las coordenadas de dos partículas idénticas dentro de la función de onda, conlleva un cambio de signo en la función de onda.

$$\Psi^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_q, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_q, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.7)$$

Normalización

Una vez que se conoce la función de onda del electrón Ψ^e o del sistema, podemos interpretar $\|\Psi\|^2$ como la densidad de probabilidad de la partícula que describe. Dado que se trata de una probabilidad, se requiere que Ψ sea normalizada; esto es que la integral sobre todo el espacio en el que se encuentran las partículas debe ser igual al número total de partículas del sistema.

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dr = N \quad (2.8)$$

J.C. Slater [17] propuso una forma para construir la función de onda para el sistema de electrones que cumpla con las restricciones de antisimetría y de normalización para un sistema de N electrones, y esta descrito por:

$$\Psi^e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_i(r_1) & X_j(r_1) & \dots & X_N(r_1) \\ X_i(r_2) & X_j(r_2) & \dots & X_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ X_i(r_N) & X_j(r_N) & \dots & X_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

donde el factor $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ es necesario para la normalización. De esta manera, al intercambiar dos columnas o dos renglones del determinante, se asegura

el cumplimiento del Principio de Exclusión de Pauli. Es decir, se genera una función de onda antisimétrica y no se permite a dos electrones ocupar el mismo estado.[Apéndice C]

2.1.3 Método de Hartree-Fock

La teoría que desarrollaron Hartree-Fock ha sido la base fundamental de muchos métodos en el cálculo de estructuras electrónicas. En este método aún no se consideran explícitamente los efectos de correlación entre los electrones, sin embargo, si se toma en cuenta los efectos de intercambio debido a la inclusión del Spín. Y para ello se emplea un determinante de Slater donde los orbitales moleculares son ortogonales y normalizados. Dichos orbitales se deben obtener variando las contribuciones de los orbitales moleculares en el determinante de Slater hasta obtener un mínimo de energía total del sistema. Esto es debido a que, para el estado base de cualquier función que sea antisimétrica y normalizada, el valor esperado de la energía que corresponde a dicha función es mayor que la energía de la función de onda exacta. En otras palabras, la energía de la función de onda se puede tomar como una cota inferior del valor de la energía calculada por cualquier otra función antisimétrica. Una vez obtenida la energía del sistema, se hace uso del principio variacional para buscar un valor mínimo de la energía y así hallar al conjunto de orbitales moleculares que mejor represente al sistema. Con estas consideraciones se llega a la siguiente expresión:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ze^2}{r} \right] \psi_i(r) + \frac{1}{2} \int \frac{e^2 n(r')}{|r - r'|} \psi_i(r) dr'$$

$$-\frac{1}{2} \sum_j \int \frac{e^2}{|r-r'|} dr' \psi_j^*(r') \psi_j(r) \psi_i(r') = \epsilon_i \psi_i(r)$$

Estas ecuaciones se llaman ecuaciones de Hartree-Fock.[18]

El método de Hartree-Fock se basa en el principio variacional para buscar el mínimo de energía dada la restricción de normalización para la función de onda utilizada.

2.1.4 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

En 1964 Hohenberg y Kohn [19] demostraron que en un sistema de electrones sometido a un potencial externo, la energía del estado base es función solamente de la densidad de electrones, es decir $E = E(\rho(r))$, de tal forma que cualquier propiedad electrónica del estado base es también una función de la densidad de electrones. Esto significa que la densidad electrónica, la cual sólo depende de tres coordenadas, es suficiente para construir el hamiltoniano completo de la siguiente ecuación:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.10)$$

Por tanto, Hohenberg y Kohn sentaron las bases para transformar el problema de calcular la función de onda de N electrones, por el problema de encontrar la densidad electrónica, el cual sólo tiene tres grados de libertad. Desafortunadamente este teorema es existencial y en sus trabajos, Hohenberg y Kohn no proponen una forma para esta función. Sin embargo, en 1965 Kohn y Sham [20] replantean el problema de encontrar la energía del estado base como una función de la densidad electrónica de N electrones

interactuantes y lo pasan a un problema de N ecuaciones de electrones no interactuantes. Esta aproximación es similar a la que propuso Hartree al considerar las interacciones entre los electrones como un potencial efectivo en el cual los electrones no interactuantes estarían evolucionando. En resumen, la teoría del funcional de la densidad y las ecuaciones Kohn-Sham transforman el problema de N partículas interactuando entre sí, cada una moviéndose en un potencial efectivo que representa todas las interacciones, incluyendo las interacciones con los otros electrones. Después Kohn-Sham encontraron una manera práctica de calcularlo, para ello escribieron la función desconocida como la energía de Hartree más una función desconocida a la cual llamaron de correlación e intercambio, el cual contiene todo lo que los demás términos no contienen, y se debe principalmente a la interacción entre los espines de los electrones, como resultado del principio de exclusión de Pauli. Esta energía se escribe como

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{ee}[\rho] + \xi_{xc}[\rho] \quad (2.11)$$

donde ρ es la densidad electrónica, $T[\rho]$ es la energía cinética total del sistema de electrones interactuantes, E_{ext} es la energía de interacción de los electrones con el potencial externo y puede calcularse a través de

$$E_{ext}(\rho) = \int \rho(r) V_{ext}(r) d(r) \quad (2.12)$$

donde la integral se extiende sobre todo el volumen del sistema. E_{ee} es la energía de interacción coulombiana entre los electrones y puede expresarse como

$$E_{ee}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr' dr = \frac{1}{2} \int \rho(r) V_{ee}(r) dr \quad (2.13)$$

y el último término ξ_{xc} , en la ecuación (2.11), es la energía de correlación e intercambio para la cual no se tiene una expresión analítica para calcularla. Es importante notar que cuando el sistema bajo estudio es un material, el campo externo es generado por los núcleos atómicos, y a la energía expresada en el hamiltoniano hay que agregarle la interacción núcleo-núcleo.

A continuación aplicaremos el método variacional a la ecuación (2.11), con la restricción

$$\int \rho(r)dr = N \quad (2.14)$$

donde N es el número total de electrones. De tal forma que usando los multiplicadores de Lagrange se obtiene

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left(E[\rho(r)] - \mu \left(\int \rho(r)d(r) - N \right) \right) = 0 \quad (2.15)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange y corresponde al potencial químico. Realizando las operaciones diferenciales y reordenando

$$\frac{\delta T}{\delta \rho} + V_{ee} + V_{ext} + \frac{\delta \xi_{exc}}{\delta \rho} = \mu \quad (2.16)$$

Introduciendo la aproximación del electrón independiente, la cual consiste en sustituir los términos energéticos de interacción entre electrones por un potencial efectivo (V_{eff}) en el cual cada electrón se mueve independientemente. Para ello, Kohn y Sham compararon la ecuación (2.16) con el resultado análogo obtenido para un sistema de N electrones no interactuantes, a los que vamos a llamar cuasi-electrones ya que no corresponden a los elec-

trones del problema original y cuya ecuación correspondiente es

$$\frac{\delta T^o}{\delta \rho} + V_{eff} = \mu \quad (2.17)$$

donde T^o es la energía cinética de los cuasi-electrones, V_{eff} es el potencial efectivo que actúa sobre ellos y μ es el potencial químico. Para hallar el potencial efectivo igualamos la ecuación (2.16) y (2.17) a través del potencial químico y despejamos V_{eff} para obtener

$$V_{eff} = V_{ee} + V_{ext} + V_{xc} \quad (2.18)$$

donde

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.19)$$

y

$$E_{xc} = \xi_{exc} - T^o + T \quad (2.20)$$

V_{xc} es conocido como el potencial de correlación e intercambio y E_{xc} como la energía de correlación e intercambio. Aquí es en donde el método tiene la mayor aproximación, que no se tiene una manera analítica de calcularlos. Más adelante trataremos el problema de aproximar E_{xc} .

A partir del potencial efectivo para el sistema de N cuasi-electrones, podemos construir su ecuación de Schrödinger correspondiente, el cual puede ser separada en N ecuaciones de una sola partícula en la siguiente forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\rho) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (2.21)$$

y la densidad electrónica puede obtenerse como

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.22)$$

Las ecuaciones (2.21) son conocidas como las ecuaciones de Kohn-Sham y a las $\Psi_i(r)$ como orbitales de Kohn-Sham. Además, por la manera en que fueron construidas, la densidad de los cuasi-electrones es igual a la densidad electrónica real, los eigenvalores de energía ε_i son una buena aproximación a las bandas de energía y además su suma se aproxima a la energía cinética del sistema original, pero la energía total no corresponde a la de los electrones originales. Kohn y Sham demostraron que el funcional de la energía del estado base puede expresarse como

$$E(r) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int \rho(r) \left[\frac{1}{2} V_{ee}(r) + V_{xc}(r) \right] + E_{xc}(\rho) \quad (2.23)$$

por lo tanto, si conocemos la densidad del estado base, la energía total puede calcularse a través de (2.23). Es fácil ver que las ecuaciones de Kohn-Sham tienen que ser resueltas de forma autoconsistente, ya que para construir el potencial efectivo necesitamos una densidad electrónica inicial. En cálculos de propiedades electrónicas de materiales, el ciclo de autoconsistencia inicia con una densidad de carga que resulta de la superposición de las densidades electrónicas de los átomos aislados, para cada especie atómica que constituye al material. Entonces con la densidad de carga obtenida encontramos el potencial efectivo, el cual nos servirá para resolver la ecuación de Schrödinger. Las nuevas eigenfunciones resultantes son empleadas para encontrar una nueva densidad, la cual es comparada con la densidad anterior. Si ambas no difieren en más de un cierto criterio previamente determinado, el ciclo se detiene; pero si no cumplen con el criterio establecido ambas densidades son combinadas para formar una nueva densidad que dará origen a

otro ciclo. Este método es esquematizado en la figura (2.1).

Una vez que converge la densidad de carga, esta es usada para encontrar la energía total del estado base del sistema, a través de la ecuación (2.23)

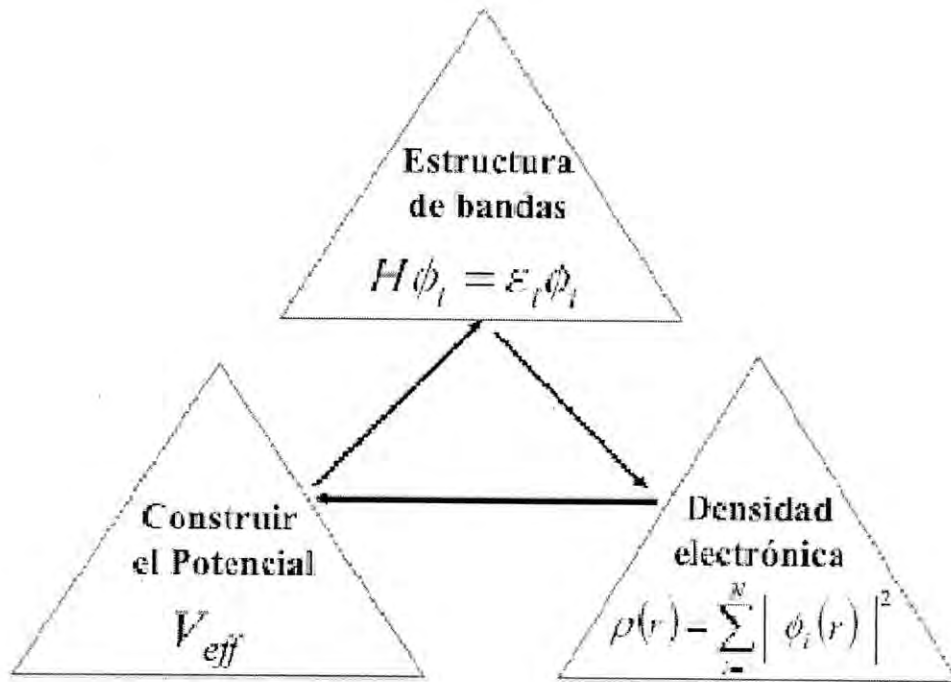


Figura 2.1: Ciclo estandar de autoconsistencia usado en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham. Iniciando en el cálculo de la densidad electrónica ya que para poder construir el potencial efectivo es necesario la densidad de carga inicial y esto nos lleva a tener la ecuación de Schrödinger.

2.1.5 El Funcional de Correlación e Intercambio

Como se comentó en la sección anterior, el principal problema en la aplicación de DFT en átomos, moléculas y sólidos es el implementar una apro-

ximación a la energía de correlación e intercambio (E_{xc}). Este término contiene todo lo que desconocemos sobre la descripción de los efectos cuánticos de la interacción real entre los electrones, entre las cuales podemos mencionar: interacción via principio de exclusión de Pauli y la diferencia entre la energía cinética de los pseudo-electrones con respecto a la del sistema real. El caso más sencillo para implementar en funcionales es una integral sobre una función de la densidad en cada punto del espacio. En esta aproximación se considera un funcional que reproduce la energía de correlación e intercambio de un gas de electrones con una densidad homogénea ϵ_{xc} , la cual es pesada con la densidad electrónica del sistema. Así la expresión para E_{xc} resulta ser [19]

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.24)$$

Una aproximación más compleja son las llamadas aproximaciones de gradiente las cuales incorporan información adicional en $\epsilon_{xc}(\rho(r))$, a través de considerar la variación de la densidad en cada punto del espacio usando el gradiente de la densidad de carga. Este tipo de aproximaciones se le conoce como aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) y típicamente la aproximación GGA es más exacta que LDA en sistemas donde la inhomogeneidad en la densidad de carga es mayor [34]. La energía de correlación e intercambio en la aproximación del gradiente generalizado esta dada por

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r), \nabla(\rho(r))] dr \quad (2.25)$$

para facilitar los cálculos y hacerlos computacionalmente prácticos, ϵ_{xc} se parametriza usando funciones analíticas. En este trabajo usamos la aproxi-

mación GGA[35].

2.1.6 El Método LAPW

En forma general, las ecuaciones de Kohn-Sham (2.21) son resueltas autoconsistentemente y para ellos necesitamos una base en que expandir los orbitales de Kohn-Sham. El método LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) [23] es un procedimiento para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. La idea central consiste en considerar que en la región lejana a los núcleos los electrones se comportan como electrones libres, mientras que cerca del núcleo los electrones se comportan como en el átomo aislado. En base a esto, el método LAPW, divide a la celda unitaria en dos partes; las primeras son esferas sin traslape centradas en los núcleos atómicos, llamadas esferas de "muffin tin" y el resto es llamado "intersticio", como se muestra en la siguiente figura.

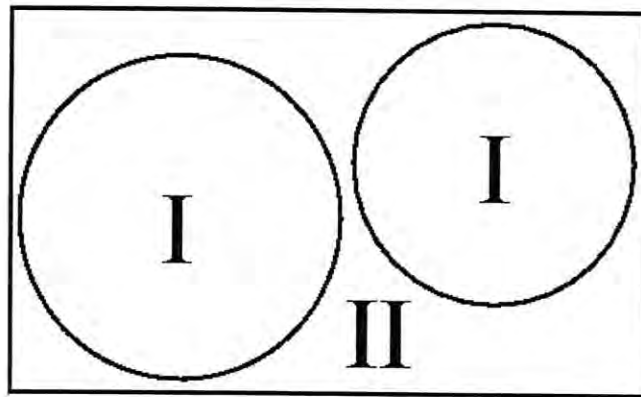


Figura 2.2: Partición de la celda unitaria en esferas I e intersticio II, en el método LAPW

Adicionalmente, se usan diferentes bases de expansión para cada una de

las dos regiones. En el intersticio (II) las funciones base de los electrones son descritas por ondas planas, mientras que dentro de las esferas (I) son descritas por funciones atómicas ya que los electrones se aproximan al comportamiento del átomo libre.

Por tanto, las bases de los orbitales de Kohn-Sham

$$\Psi_k^n(r) = \sum_K C_K^{nk} \phi_K^{nk}(r) \quad (2.26)$$

expandidos mediante el método LAPW [21] en la región intersticial son

$$\phi_K^{nk} = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} e^{i(k+K) \cdot (r)} \quad (2.27)$$

donde Ω es el volumen de la celda unitaria, k es un vector de la primera zona de Brillouin y K es un vector de la red recíproca. Por tanto las bases de "muffin tin" (región I) son

$$\phi_K^{nk} = \sum_{lm} \left[A_{lm}^{\alpha, k+K} v_l^\alpha(r, E_{nl}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, k+K} \dot{v}_l^\alpha(r, E_{nl}^\alpha) \right] Y_{lm}(r) \quad (2.28)$$

donde $Y_{lm}(r)$ son los armónicos esféricos, $A_{lm}^{\alpha, k+K}$ y $B_{lm}^{\alpha, k+K}$ son los coeficientes de expansión, los cuales se determinan con la condición de que las funciones base y sus derivadas sean continuas en la superficie de las esferas de "muffin tin", α identifica el átomo en la celda y E_{nl}^α es la energía de linealización para el orbital L del átomo α . Las funciones v_l^α y \dot{v}_l^α son las soluciones de la parte radial de la ecuación (2.21), a una energía fija, y su derivada con respecto a la energía, respectivamente.

Los electrones en niveles profundos están fuertemente ligados al núcleo, y deberán comportarse de manera muy parecida a como se comportan en el átomo libre. Estos estados son llamados *estados de coraza* o *estados de*

core. El criterio para determinar si un estado se considera de "core" es que no participe directamente en el enlace químico con electrones de los otros átomos, por lo cual estará enteramente contenido en la esfera de "muffin tin". Los estados que se encuentran afuera y en la frontera de la esfera de "muffin tin", son llamados *estados de valencia*. Los estados de valencia participan en el enlace químico y son los estados que se tratan con LAPW. Los estados del core son tratados como en el átomo libre, pero sujetos al potencial debido a los estados de valencia. Cuando aplicamos esta definición, encontramos que para algunos sistemas frecuentemente sucede que estados con el mismo momento angular l , pero diferente número cuántico principal n , son ambos estados de valencia. En este caso, no es claro cómo elegir E_l^α : cercano a la energía del orbital nl o cercano a la energía del orbital $(n+1)l$, o en un valor intermedio, desafortunadamente ninguna de estas elecciones puede ser la óptima. Para resolver este problema se suma otro tipo de funciones a las funciones base LAPW, llamadas *orbitales locales* (LO). Un LO es definido para un l y m particular, así como para un átomo α en particular, siendo cero en la región intersticial y en la esfera de otro átomo. En la región esférica del átomo α , se utilizan las mismas funciones radiales $v_l^\alpha(r, E_{nl}^\alpha)$ y $\dot{v}_l^\alpha(r, E_{nl}^\alpha)$ de LAPW; con una energía de linealización E_{nl}^α a un valor adecuado para el estado de energía más alta de los dos estados de valencia. Así, la forma funcional de un orbital local dentro de la esfera de muffin tin centrada en el átomo α , esta dado por

$$\phi_{lm}^{\alpha, LO}(r) = \left[A_{lm}^{\alpha, LO} v_l^\alpha(r, E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, LO} \dot{v}_l^\alpha(r, E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha, LO} v_l^\alpha(r, E_{2,l}^\alpha) \right] Y_{lm}(r) \quad (2.29)$$

y esta nueva función es la que se utiliza en las ecuaciones (2.27) y (2.28). El estado de menor energía tendrá un pico pronunciado a una energía $E_{2,l}^\alpha$, por lo que una sola función radial $v_l^\alpha(r, E_{2,l}^\alpha)$ en esta energía es suficiente para describirlo. Los LO no se conectan con las ondas planas y por lo tanto son independientes del vector de onda. Los tres coeficientes $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ y $C_{lm}^{\alpha,LO}$ son determinados exigiendo que LO esté normalizado y que su valor y pendiente sea cero en la frontera de la esfera de "muffin tin". Como es evidente, sumando LO se incrementa el tamaño de la base. Por ejemplo: si por cada átomo de la celda unitaria se agregan LO para los estados p y d , la base se incrementa en ocho funciones por átomo, esto es $m=-1,0,1$ para p y $m=-2,-1,0,1,2$ para el orbital d .

2.1.7 Detalles del Cálculo Numérico

Los cálculos necesarios para el estudio y análisis de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ fueron llevadas a cabo con el paquete computacional WIEN2k[11]. Este programa implementa como método de solución a las ecuaciones de Kohn-Sham al método LAPW [21]. Para el cálculo del potencial de correlación e intercambio se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Se utilizaron 512 puntos k en la primera zona de Brillouin (PZB) y una energía de -6.0 Ryd que separa los estados de valencia de los estados base, los datos cristalográficos utilizados son: el parámetro de red optimizado igual a 6.3984 Å y el grupo espacial $225 - Fm - 3m$. En el apéndice A se hace una discusión detallada del código WIEN2k.

2.2 Teoría de Absorción

2.2.1 Transiciones Electrónicas de Iones en Sólidos

Para entender el proceso de absorción y/o emisión de impurezas en cristales, necesitamos partir de la probabilidad de transición que hay de un nivel a otro y para calcular esta probabilidad se tienen los coeficientes de Einstein dados por:

$$A_{21} = \frac{8\pi\omega^3}{3hc^3} |M|^2$$

donde $|M|$ es la matriz de elementos del dipolo eléctrico o magnético en el vacío y ω es la frecuencia de la emisión inducida. En nuestro caso estamos interesados en un ion inmerso en un cristal por lo que es necesario hacer las siguientes consideraciones; debido a la presencia de los iones del cristal alrededor de la impureza es de esperar que el campo E responsable de la transición se modifique en términos de un campo local E_{loc} promedio y que ahora la transición del dipolo eléctrico y la transición de probabilidad son proporcionales a $\frac{E_{loc}}{E}$, donde E es el campo total a lo lejos del punto en consideración del material. La segunda consideración es que la probabilidad de transición es proporcional a la densidad del estado final. Con estas consideraciones los coeficientes de Einstein expresados para el vacío pueden reescribirse para un ion en un cristal como [24]:

$$A_{21} = \frac{8\pi\omega_{21}^3}{3hc^3} |M|^2 \frac{1}{n} \left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 \quad (2.30)$$

donde n es el índice de refracción. Usando un parámetro adimensional f_{21} definido como la intensidad de oscilador dada por:

$$f_{21} = \frac{2m\omega_{21}}{3\hbar e^2} |M|^2$$

podemos escribir la probabilidad de transición en términos de la intensidad de oscilaciones, como:

$$A_{21} = \frac{2e^2\omega_{21}^2}{mc^3} \left(\frac{E_{loc}}{E}\right)^2 \frac{1}{n} f_{12} \quad (2.31)$$

El tiempo de vida o permanencia del electrón en el nivel esta relacionado con la probabilidad de transición como: $\frac{1}{\tau} = A_{21}$ es decir,

$$\frac{1}{\tau} = A_{21} = \frac{2e^2\omega_{21}^2}{mc^3} \left(\frac{E_{loc}}{E}\right)^2 \frac{1}{n} f_{12} \quad (2.32)$$

del haz incidente. En un medio absorbedor, a una distancia x la densidad de energía se reduce de acuerdo a la expresión:

$$\rho(x) = \rho(0)e^{-k_\nu x}$$

donde k_ν es el coeficiente de absorción a una frecuencia ν .

$$k_\nu = \frac{h\nu}{v} (B_{12}n_1 - B_{21}n_2)g(\nu) \quad (2.33)$$

donde B_{12} , B_{21} , n_1 y n_2 son la absorción inducida, emisión inducida, densidad de los centros absorbentes del átomo en el estado base y en el excitado respectivamente.

El coeficiente de absorción lo obtenemos de:

$$\int k_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \frac{g_2}{g_1} n_1^2 \left(1 - \frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2.34)$$

donde g_1 es la degeneración del estado base y g_2 es la degeneración del estado excitado.

Si tenemos un haz de baja intensidad entonces tenemos que $n_1 \gg n_2$ y por lo tanto

$$\int k_\nu d\nu \approx \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} n_1 \quad (2.35)$$

y como $\frac{1}{\tau_0} = A_{21}$ entonces tenemos

$$\int k_\nu d\nu = \frac{n_1 \lambda^2}{8\pi} \frac{2e^2 \omega_{21}^2}{mc^3} \left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 \frac{1}{n} f_{12}$$

Esta ecuación se considera como la fórmula fundamental para la espectroscopia de la absorción, y podemos relacionarla con el experimento por medio de la sección eficaz de absorción.

2.2.2 Sección Eficaz de Absorción

La sección transversal de absorción de una transición esta definida por

$$\sigma(\nu) = \frac{k_\nu}{n_1} \quad (2.36)$$

donde k_ν es el coeficiente de absorción en la frecuencia ν , n_1 son el número de centros absorbentes. Entonces la sección eficaz total sobre todo el rango de energía es

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \frac{1}{n_1} \int k_\nu d\nu \quad (2.37)$$

sustituyendo la forma de k_ν después integramos y eliminando términos llegamos a

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{1}{\tau_0}$$

donde λ es la longitud de la onda de transición. Hasta aquí estamos viendo las frecuencias pero lo que medimos experimentalmente son la energías y las longitudes de onda, es por eso que vamos a llevar esta expresión de frecuencias a una expresión de energías y para ello recordamos las siguientes relaciones: $\lambda = \frac{h\omega}{E} = \frac{hc}{E}$, $\omega = \nu\lambda = \frac{\lambda E}{h}$, $E = h\nu$, $\omega = \frac{2\pi E}{h}$. Haciendo el cambio de variable en la integral (2.35), se tiene

$$\int k_\nu(\nu)d\nu = \frac{e^2}{4\pi mc} \frac{1}{n} \left(\frac{E_{loc}}{E}\right)^2 n_1 f_{12} (2\pi)^2 \quad (2.38)$$

Entonces vamos a tener

$$\int k_\nu(\nu)d\nu = \int k_E(E)dE$$

y como $dE = d(h\nu) = h d\nu$ y $d\nu = \frac{dE}{h}$ entonces la integral en términos de la energía nos queda como sigue

$$\int k_E(E)dE = \frac{e^2 h (2\pi)^2}{4\pi mc} \frac{1}{n} \left(\frac{E_{loc}}{E}\right)^2 n_1 f_{12} \quad (2.39)$$

donde n_1 nos da el número de centros absorbentes, f_{12} nos dice que tan intensa es la transición. El producto $n_1 f_{12}$ nos permite conocer n_1 o f_{12} dependiendo de los términos que se tengan; de la ecuación anterior podemos despejar este producto para representarlo como sigue

$$n_1 f_{12} = \frac{4\pi mc}{e^2 h (2\pi)^2} n \left(\frac{E}{E_{loc}}\right)^2 \int k(E)dE \quad (2.40)$$

Con la relación de Lorentz [37] dada por $E_{loc}(r) = E(r) + \frac{4\pi}{3} P(r)$ y usando la ecuación de Maxwell para el desplazamiento $\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$ llegamos a la relación $\vec{E}_{loc}(r) = \vec{E}(r) \frac{(\epsilon+2)}{3}$, a frecuencias altas ϵ se expresa en términos

de n y así llegamos a

$$n_1 f_{12} = 8.21 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \left[\frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right] \int k(E) dE \quad (2.41)$$

donde n_1 es el número de centros absorbentes por cm^3 y E es la energía en electrón-Volts (eV). Para el caso de bandas de absorción de forma gaussiana, podemos expresar la ecuación como:

$$n_1 f_{12} = 0.87 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} k_{12}(\text{Max}) W \quad (2.42)$$

donde $k_{12}(\text{Max})$ es el coeficiente de absorción, W es el ancho medio de la banda de absorción y n es el índice de refracción. Esta ecuación se conoce como la ecuación de Smákula.

Podemos concluir diciendo que si conocemos experimentalmente el número de defectos por unidad de volumen que se encuentran presentes en el material, puede calcularse la intensidad de oscilador f . Por el contrario, si se conoce previamente la intensidad del oscilador se puede calcular el número de centros por unidad de volumen.

2.3 Metodología Experimental

2.3.1 Elaboración de los Cristales $\text{KCl}:\text{Cu}^+$

Las muestras cristalinas de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ fueron preparadas por difusión térmica a partir de un trozo de KCl comercialmente puro, colocado en la cercanía de un trozo de Cu obtenido de alambre para conducción eléctrica.

La preparación de los materiales inició con la elaboración de una ampolla de cuarzo en la cual se colocó un cristal de KCl y Cu en el vacío. Esta

ampolleta la colocamos de tal manera que el Cobre quede en el centro del horno ya que ahí es donde tiene mayor temperatura, como se muestra en la figura(2.3).

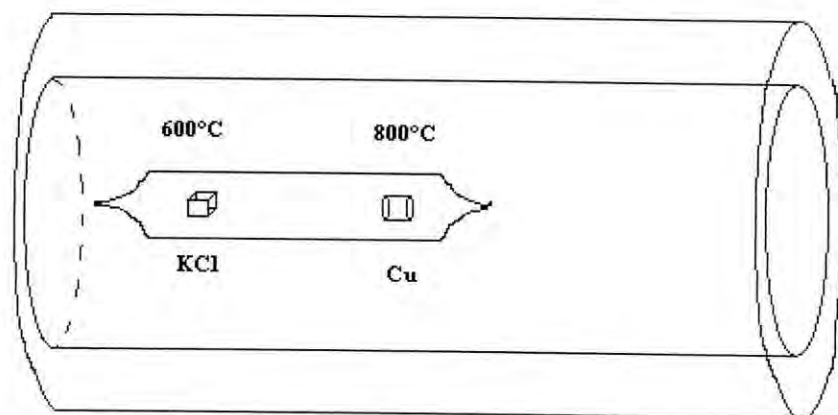


Figura 2.3: Horno cilíndrico hecho en el laboratorio

Necesitamos tener una temperatura de 800°C en el centro del horno debido a que el punto de fusión del Cobre es de 1083°C , y en los extremos del horno una temperatura de 600°C ya que el punto de fusión del KCl es de 776°C aproximadamente. Esta es la razón por la cual elaboramos la ampolleta de cuarzo ya que su punto de fusión es alto (1625°C) y puede soportar estas temperaturas sin afectar al cristal. Para saber en donde se encontraba el máximo de temperatura hicimos un barrido en ciertas distancias hasta tener nuestro cristal en la posición adecuada. Las ampolletas fueron dejadas en el horno por un tiempo de 24 a 36 horas a una temperatura de 800°C en el centro, de ahí se extrajo el cristal y se midió la absorción, después se calentó el cristal por 2 horas a una temperatura de 500°C , 550°C y 600°C y se midió

nuevo la absorción.

2.3.2 Absorción Óptica

El estudio de absorción óptica se realizó con un Espectrómetro UV-VIS-IR Lambda 19 de Perkin Elmer. Para cubrir el rango de operación del espectrómetro, el equipo tiene incluida una lámpara de deuterio que opera en la región del ultravioleta (UV) y una lámpara de tungsteno que permite medir en la región visible e IR del espectro electromagnético. En la figura 2.4 se muestra un esquema de los principales componentes del sistema óptico.

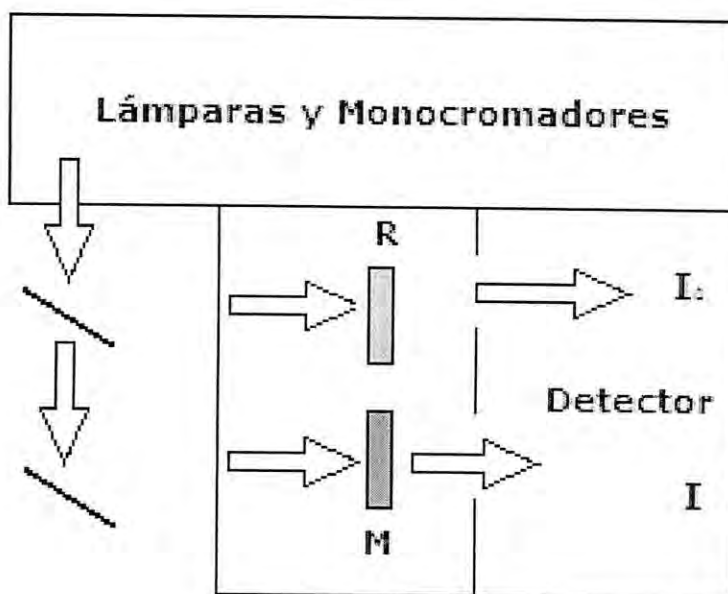


Figura 2.4: Esquema del sistema óptico del espectrómetro Lambda 19 de Perkin Elmer . R indica el compartimiento de referencia. M indica el compartimiento de la muestra.

Para realizar las mediciones de absorción óptica lo primero que se hizo fue

tomar un auto zero para definir la línea de referencia y así utilizarla en nuestras mediciones. Después se colocó la muestra en el compartimiento M de tal manera que estuviera alineada con el haz vertical y horizontal. Procediendo del mismo modo para las diferentes muestras, así se tomaron varios espectros de absorción óptica.

2.3.3 Termoluminiscencia TL

La termoluminiscencia (TL) es una técnica de medición que consiste en la emisión de luz de algunos materiales cuando estos se estimulan térmicamente. Actualmente es una de las técnicas más ampliamente utilizadas y existen varios sistemas utilizados para su medición.

El fenómeno de TL se origina por la presencia inicial de defectos generados por radiación. Si la muestra se calienta, durante el incremento de la temperatura la muestra emite luz, cuya intensidad está descrita por una curva con una o varias bandas conocidas como "glow peaks". Es común referirse a estos estados como trampas de portadores o centros de color, ya sea de electrón o hueco. Estos centros de color son estudiados usando experimentos de absorción óptica, fotoluminiscencia, etc. [25].

El procedimiento para realizar las medidas de termoluminiscencia (TL) consistió de dos etapas: la primera es irradiar la muestra con Rayos X o luz ultravioleta a la temperatura del laboratorio y en la oscuridad; la segunda es tomar las medidas de la emisión de TL como se muestra en la figura 2.5.

El equipo que se utilizó para realizar los experimentos de TL fue un Harshaw TLD 4000.

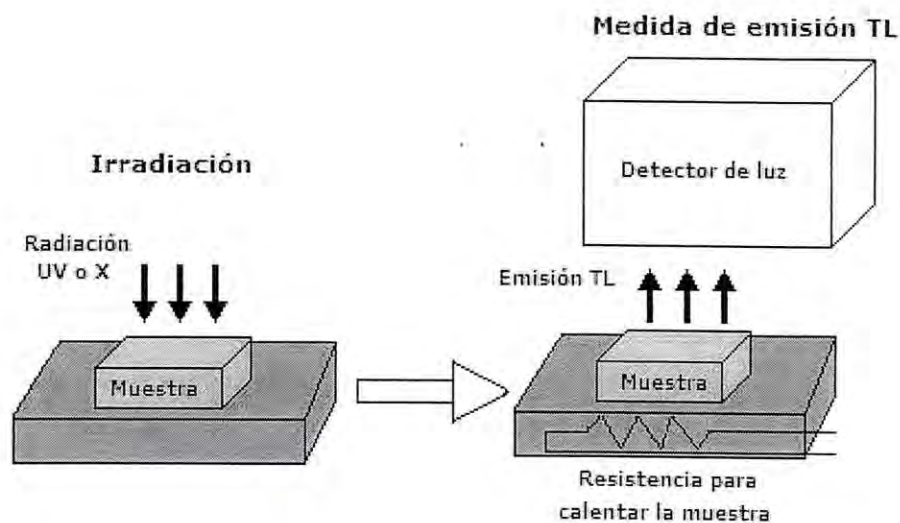


Figura 2.5: Diagrama esquemático de generación de defectos y medidas de emisión de TL.

La muestra es colocada en una plancheta y la temperatura se mide con un termopar integrado a la plancheta. El sistema tiene un controlador de temperatura para asegurar precisión y reproducibilidad. Antes de la medición de termoluminiscencia la muestra fue sometida a un barrido de 30 a 400°C con el Harshaw 4000 TLD, procurando mantener durante unos minutos este último valor de temperatura. El propósito de este tratamiento térmico fue borrar toda la información previa en el material debido a la creación del cristal y por la iluminación ambiental. Para las medidas de TL el cristal de $\text{KCL}:\text{Cu}^+$ fue irradiado a temperatura ambiente con diferentes tiempos de radiación con luz ultravioleta. Se irradió con una longitud de onda de 260 nm obtenida por una lámpara de Deuterio en la mayor oscuridad posible

del laboratorio. La longitud de onda de 260 nm fue seleccionada por un monocromador y dirigida hacia el cristal a través de una fibra óptica.

Los experimentos de TL fueron realizados en atmósfera de nitrógeno para eliminar la presencia de oxígeno y agua. También fueron realizados en la mayor oscuridad posible del laboratorio para evitar que la luz ambiental pudiera introducir efectos indeseables y evitaran la correcta interpretación del efecto de la radiación UV que producen en los cristales.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

A continuación, dentro de este capítulo, se presentan las propiedades obtenidas teóricamente para el sistema de KCl y KCl:Cu⁺ calculadas con el programa de cómputo WIEN2k, el cual aplica la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para el cálculo de las propiedades electrónicas. Después mostraremos los resultados obtenidos experimentalmente, como es el espectro de absorción así como las curvas de termo luminiscencia para los mismos sistemas.

3.1 Resultados del Cálculo

En esta sección mostraremos la Estructura de Bandas de Energía, Densidad de Estados (DOS), así como la Densidad de Carga (DENS), para el sistema cristalino KCl y KCl:Cu⁺. Empezaremos mostrando las propiedades para KCl y después para KCl:Cu⁺.

3.1.1 KCl

El comportamiento electrónico de un sólido cristalino depende de sus bandas de energía y de como estén ocupadas por los electrones. El estudio de estas bandas nos permite realizar un análisis cualitativo de la estructura electrónica de sistemas cristalinos y de la visualización de ellas se puede decir directamente si es un material aislante, semiconductor o conductor. En la siguiente gráfica se muestra la estructura de bandas de KCl.

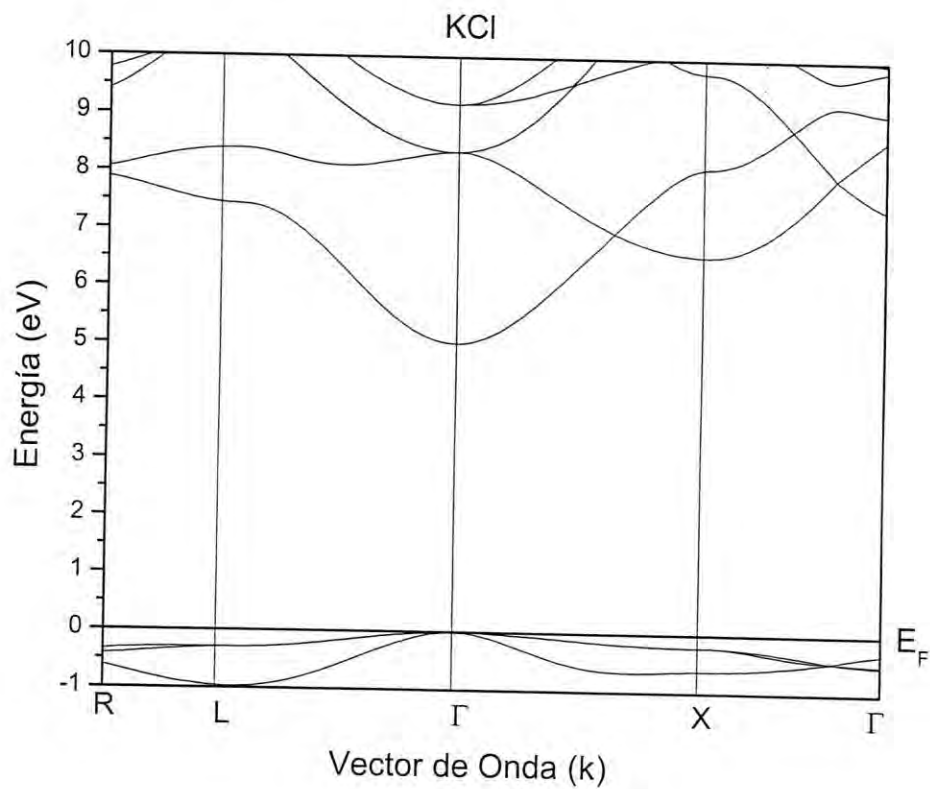


Figura 3.1: Estructura de Bandas del Cristal de KCl.

Podemos ver que existe una banda de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción, definida claramente a partir de la energía de Fermi E_F . La anchura de esta brecha de energía prohibida nos dice que tiene la característica de un compuesto aislante ya que, para que haya conducción, es necesario que los electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción. También podemos observar que KCl presenta un gap directo en el punto Γ . En la literatura podemos encontrar estructuras de bandas típicas en los halogenuros alcalinos como son LiF, NaCl, KBr etc, que son calculadas por diferentes métodos como es el método de ondas planas aumentadas (APW)[27] así como el método de Hartree-Fock, entre otros, los cuales muestran la misma característica del gap directo en el punto Γ . Con esto podemos asegurar que las propiedades que calculamos son consideradas adecuadas debido a que podemos compararnos con las reportadas en la literatura [28,29] y así afirmar que nuestro programa funciona adecuadamente.

La estructura de bandas que se obtuvieron por este método es muy similar a resultados encontrados para otros sistemas Halogenuros Alcalinos como KBr, RbCl calculados con métodos *ab initio* encontrados en la literatura [28,30] en el cual hacen un estudio de la estructura de equilibrio, constantes elásticas, etc. La diferencia más notable entre estos cálculos reside en el ancho de la banda prohibida cuyo valor aceptado es de 8.7 eV. En nuestro caso, el valor obtenido del Gap es de 5.2 eV el cual difiere de un 30%. Debido a que este método tiene la tendencia de subestimar los valores reales.

En la siguiente gráfica tenemos la densidad de estados de KCl, podemos ver que entre la banda de valencia y la banda de conducción tenemos una banda prohibida aproximadamente de 5.2 eV.

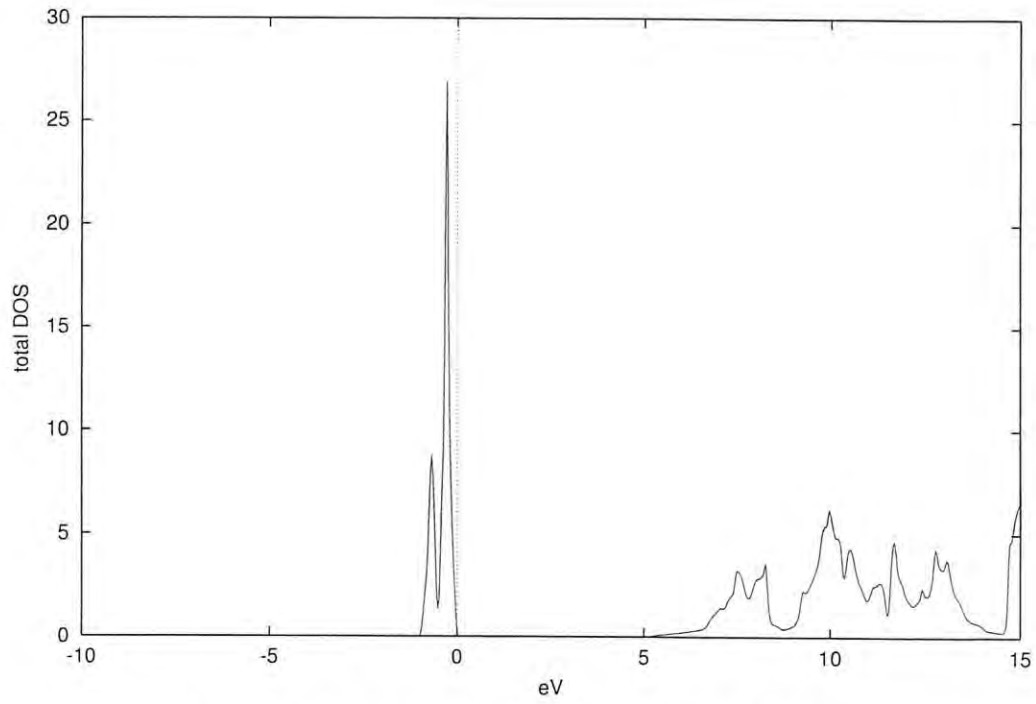


Figura 3.2: Densidad de estados total de KCl.

También tenemos la densidad de carga generada por KCl en la cual podemos notar que la densidad de carga se encuentra localizada en pequeñas regiones del sólido alrededor de los iones, esta propiedad es característica de un cristal iónico.

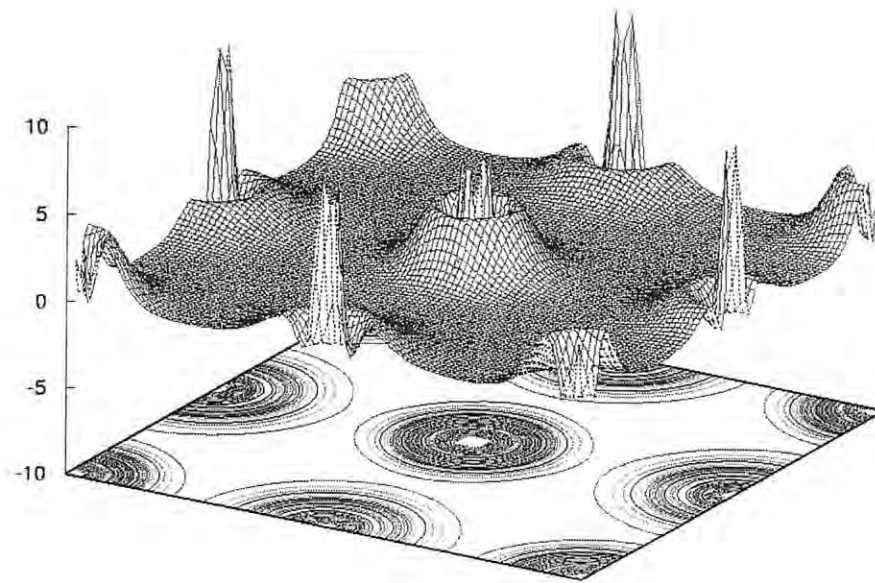


Figura 3.3: Densidad de carga para una celda unitaria convencional de KCl.

3.1.2 KCl:Cu⁺

A continuación vamos a mostrar las propiedades para una supercelda de 64 átomos que tiene una impureza de Cobre en el centro de ella, con este sistema obtuvimos las bandas de energía en las cuales podemos ver que se generaron nuevas bandas debido a que tenemos un número de electrones grande. Podemos notar que dentro de la banda de energía prohibida se generaron estados localizados por la presencia del Cobre Cu, con respecto al caso de KCl.

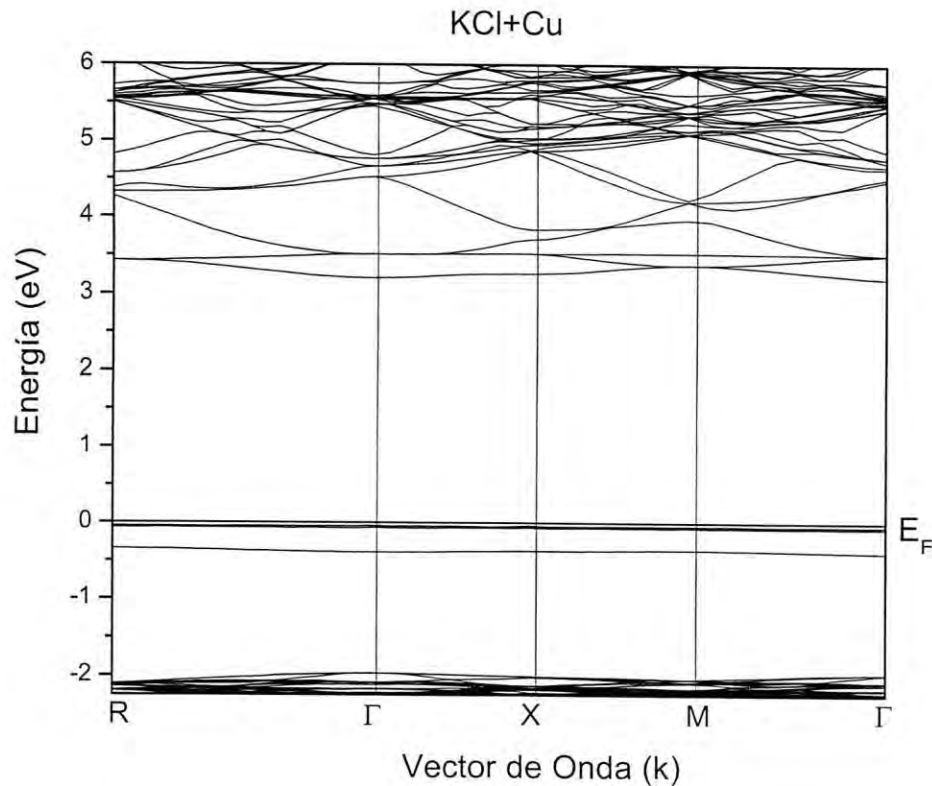


Figura 3.4: Estructura de Bandas de KCl:Cu⁺.

En la siguiente grafica tenemos la densidad de estados total generada por $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ y la contribución que genera cada elemento del cristal (Cobre, Potasio y Cloro). En la densidad de estados total notamos que entre la banda de valencia y la banda de conducción se tiene una contribución generada por el Cobre, esta es la gráfica que comparamos con el cristal puro y podemos ver que la contribución es grande comparada con la densidad de estados de KCl debido a que en para la densidad de estados de KCl solo tenemos una celda unitaria convencional de 4 átomos y en otro caso tenemos una supercelda de 64 átomos y por lo tanto un número mayor de electrones.

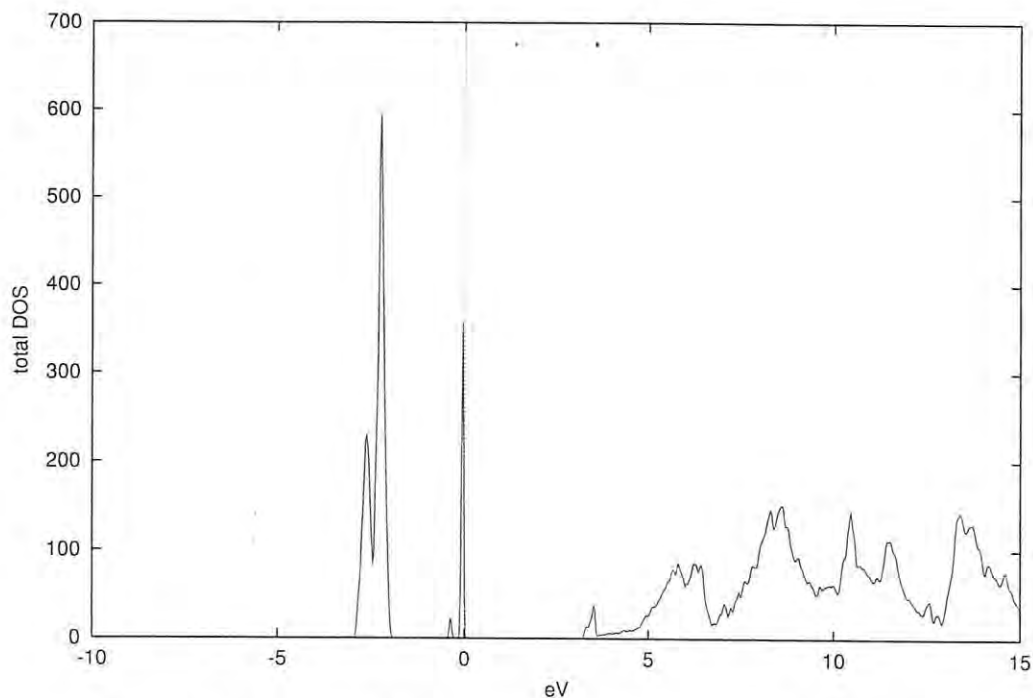


Figura 3.5: Densidad de estados (DOS) total para KCl:Cu⁺

En la gráfica 3.6 tenemos la contribución que dan los orbitales s y p del Potasio, se puede ver que la contribución es poca y por lo tanto es difícil de notar, también podemos apreciar que la mayor contribución se encuentra en la banda de conducción debido a que este es un metal alcalino y por lo tanto tiene gran tendencia perder el único electrón. En la gráfica 3.7 tenemos la densidad de estados total generada por el Cobre en donde podemos ver que la contribución se da dentro de la banda prohibida respecto a KCl puro. En la gráfica 3.8 tenemos la densidad de estados generada por el orbital s en el cual se muestra la contribución que tiene, también tomamos los datos del orbital p y comprobamos que no hay contribución, la mayor contribución se

da en el orbital d como se muestra en la gráfica 3.9

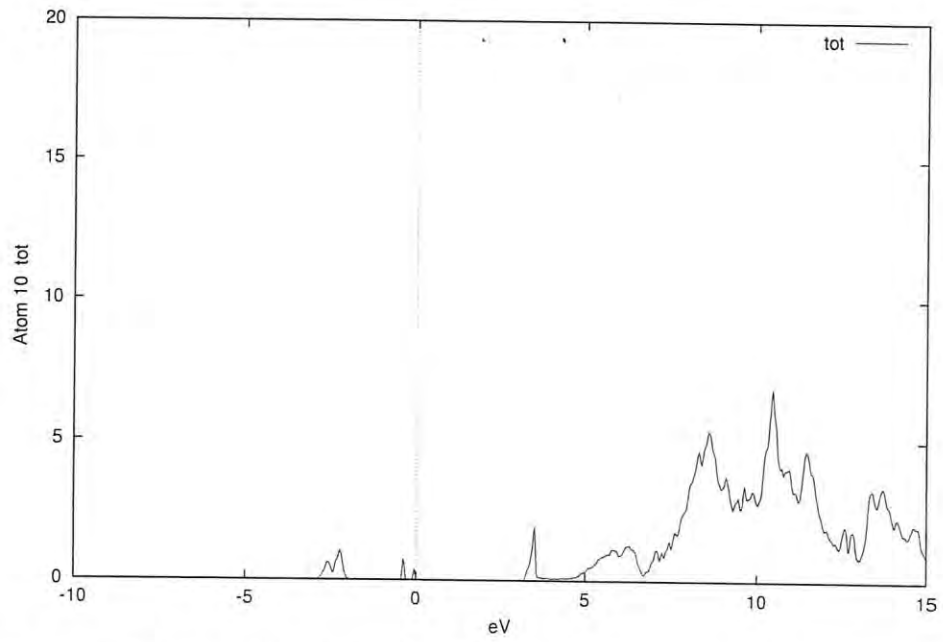


Figura 3.6: Densidad de estados (DOS) total generada por el Potasio.

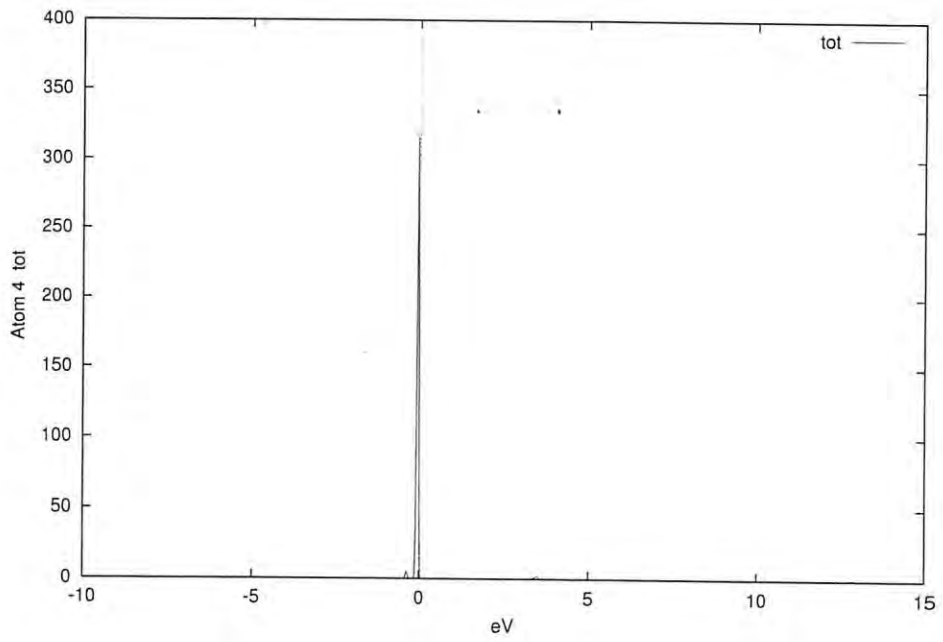


Figura 3.7: Densidad de estados (DOS) total generada por el Cobre.

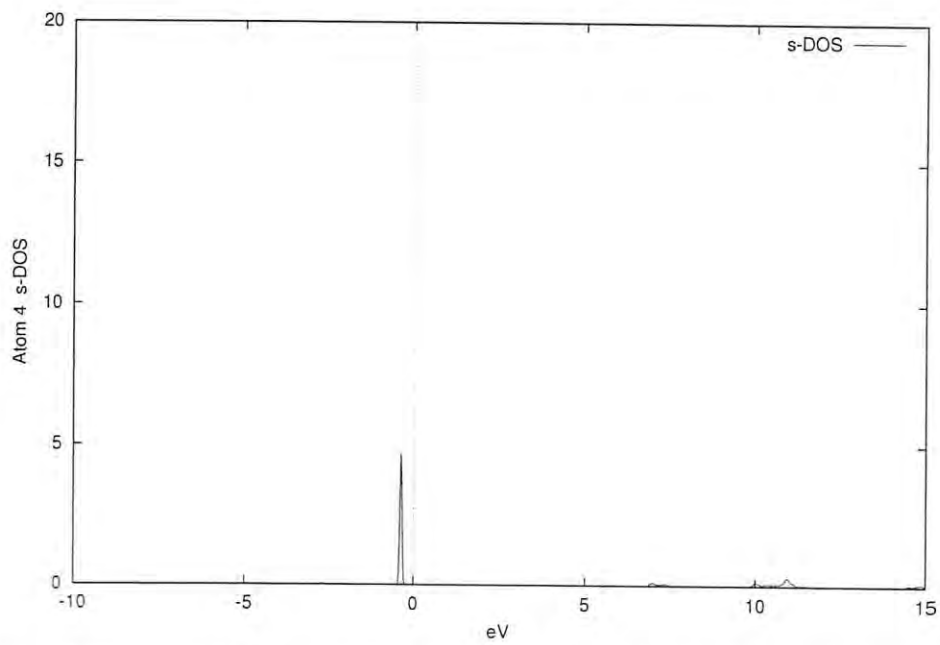


Figura 3.8: Densidad de estados del Cobre en el orbital s, también se hizo un cambio de escala para ver la contribución.

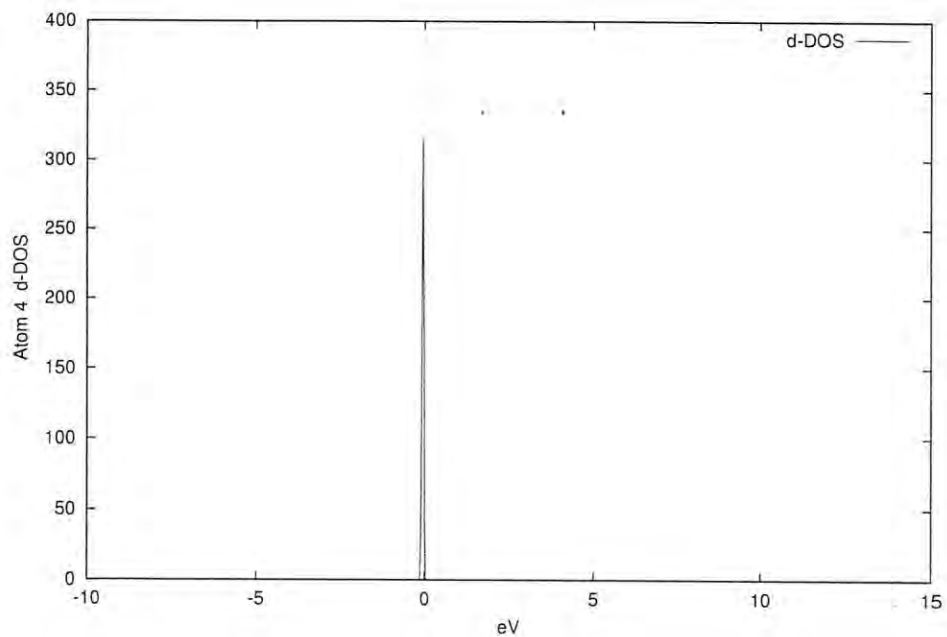


Figura 3.9: Densidad de estados del Cobre en el orbital d.

En la gráfica 3.10 nos muestra la densidad de estados para el Cloro, en la cual podemos ver que tiene su contribución en la banda de valencia, también podemos ver que es pequeña comparada con las contribuciones que se dan con el Potasio y con el Cobre, en la gráfica 3.11 vemos que el orbital que da la mayor contribución es el p, y para verlo con mayor claridad hicimos un cambio de escala.

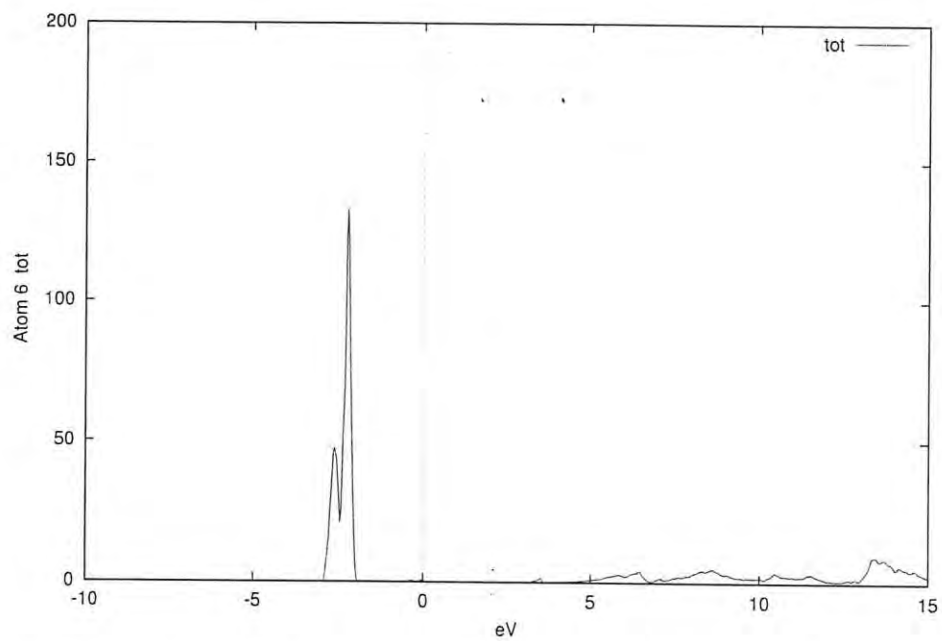


Figura 3.10: Densidad de estados (DOS) generada por el orbital s del Cloro.

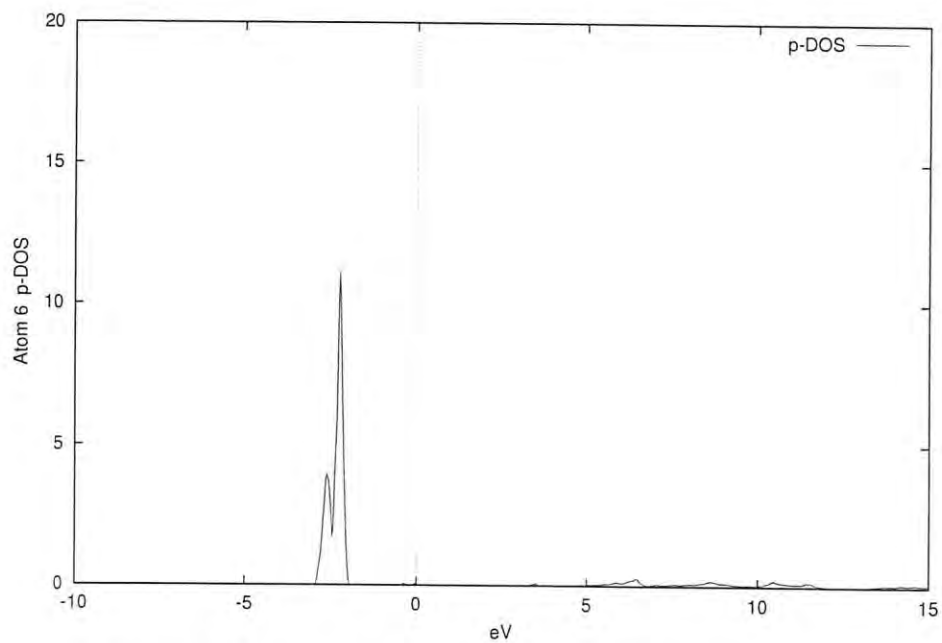


Figura 3.11: Densidad de estados de Cl en el orbital p.

En la densidad de carga generada por $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ podemos notar que la densidad de carga se encuentra localizada en pequeñas regiones del sólido alrededor de los iones, y observamos que al poner la impureza en la supercelda esto no afecta el comportamiento del cristal, es decir se sigue comportando como un cristal iónico.

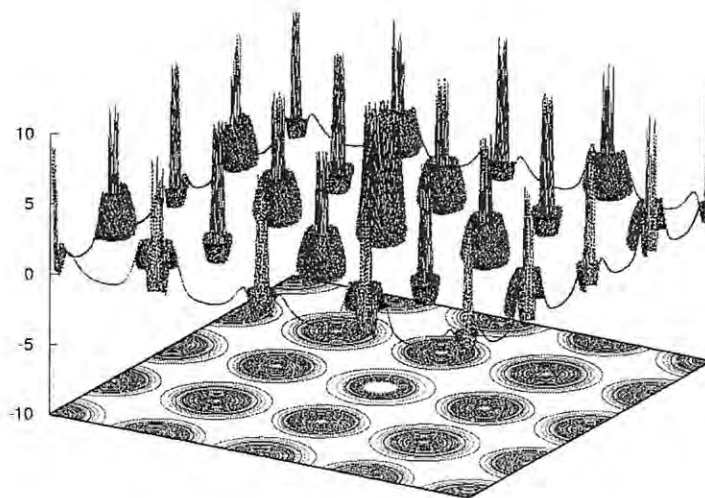


Figura 3.12: Densidad de carga generada para una supercelda de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$.

En las gráficas 13 y 14 tenemos la densidad de estados para $\text{KCl}:\text{Cu}$ optimizado y sin optimizar con esto conseguimos ver el efecto de relajación ya que al optimizar el cálculo nos dimos cuenta que la densidad de estados incrementaban con respecto a la densidad de estados del sistema sin optimizar. Este efecto también lo podemos ver experimentalmente si lográramos medir en un rango de energía más amplio, es decir de 160 nm, ya que solo alcanzamos a medir desde 190 nm.

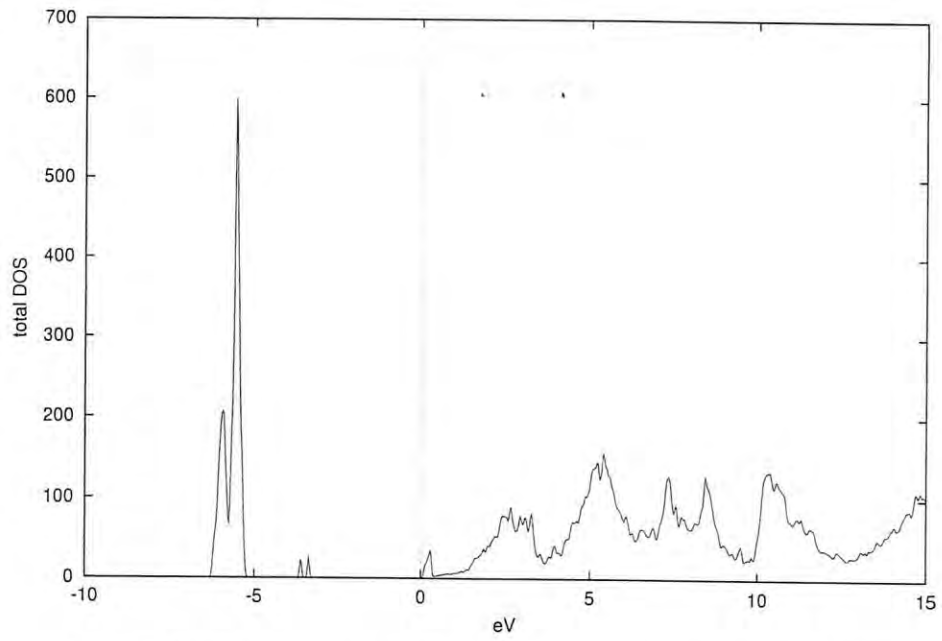


Figura 3.13: Densidad de Estados de KCl:Cu sin optimizar.

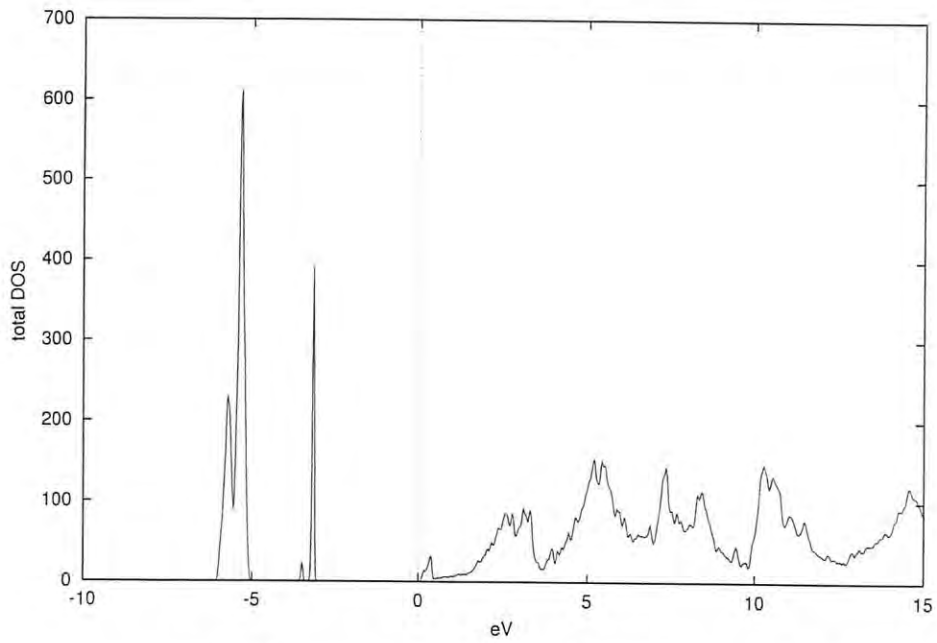


Figura 3.14: Densidad de Estados de KCl:Cu optimizado.

3.2 Resultados Experimentales

3.2.1 Absorción

En la figura 3.15 se muestra el espectro de absorción de KCl y KCl:Cu⁺ en el cual podemos ver que el máximo de las bandas de absorción se encuentra aproximadamente en 260 nm [31] y que son independientes del tratamiento térmico como se observa en las graficas, el máximo de las bandas se conserva aun después de ponerlas a 500°C, 550°C y 600°C. En el artículo de R. Oggioni y P. Scaramelli hacen un estudio de la absorción óptica en Halogenuros Alcalinos dopados con Cobre y concluyen que las bandas de absorción y excitación debidas a la presencia de Cu en los cristales (las bandas a 210, 235, 265 nm en KBr:Cu) siguen siendo absolutamente independientes de temperatura. Estos resultados demuestran que las transiciones ópticas del activador Cu están bien localizadas; por lo tanto la interacción de este ión con el campo cristalino podría considerarse como perturbación en los estados de ión libre Cu⁺. La banda a 265 nm ha sido atribuida por varios autores [32,33,34] a las transiciones ópticas $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ del ión de Cu⁺ al cristal. Para KCl:Cu⁺ se observan tres bandas una aproximadamente en 215 nm la cual se asocia a defectos radicales o defectos OH los cuales se dan en el proceso de crecimiento del material por la humedad, la siguiente se muestra a 261 nm aproximadamente, estamos interesados en esta banda ya esta se asocia a la transición $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ [12] dada por Cu, la ultima banda se encuentra en 330 nm aproximadamente se dan por defectos no identificados hasta el momento pero se están relacionando con impurezas que contiene

Cobre como puede ser Plomo.

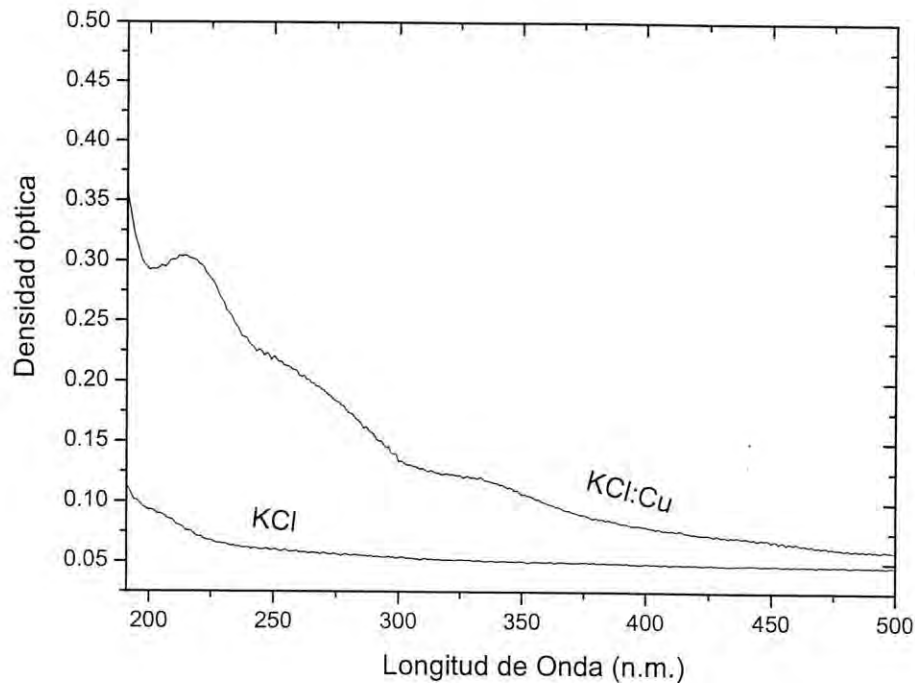


Figura 3.15: Espectro típicos de Absorción de KCl y KCl:Cu⁺.

3.2.2 Termoluminiscencia

Es bien conocido que KCl irradiado con luz UV no se observa un efecto de emisión de luz del material cuando se estimula térmicamente, sin embargo cuando se dopa con Eu^+ es claramente observable y esto sugiere la importancia que se tiene el analizar este material con diferentes impurezas. Con el objeto de ver si Cu incrementa la formación de defectos realizamos algunas

medidas de TL.

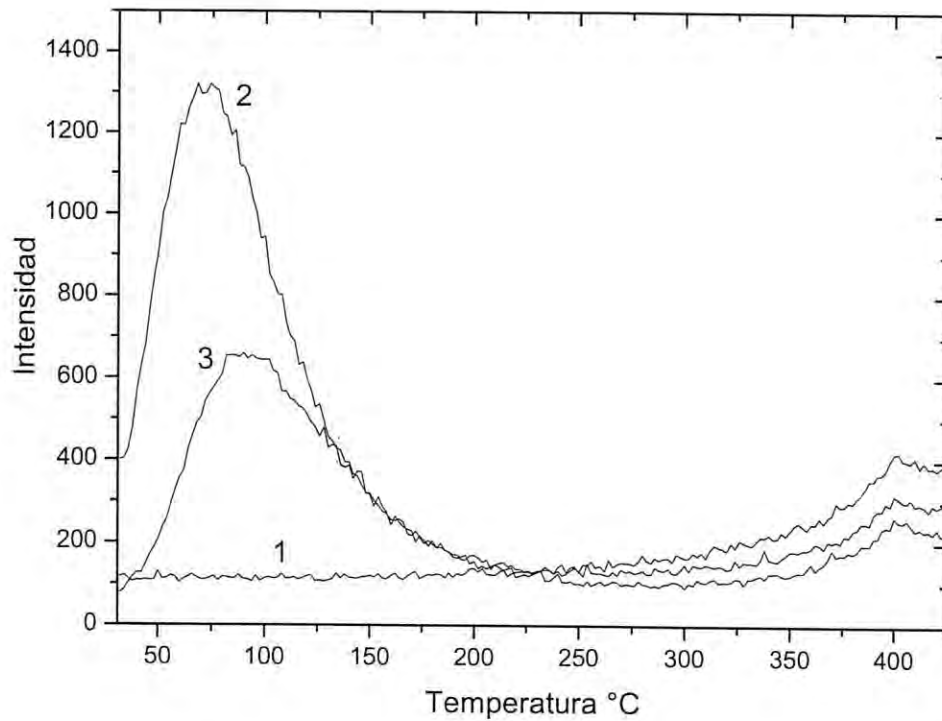


Figura 3.16: Espectro TL de un cristal de KCl:Cu⁺.

En la figura 3.16 se muestra la curva de TL obtenida con irradiación de luz UV de 260 nm. La curva 1 muestra el espectro TL sin irradiación, la curva 2 es obtenida inmediatamente después de irradiar con luz ultravioleta durante 5 minutos y la curva 3 es obtenida después de irradiar 5 minutos y dejarla por 5 minutos todas a una temperatura constante. Es claro la formación de defectos por radiación UV. Mas adelante trataremos de explicar el proceso de formación en términos de la estructuras calculadas con el método DFT.

Capítulo 4

Conclusiones

- Cualitativamente el Método de Cálculo reproduce las características de los compuestos iónicos.
- La presencia de Cu en KCl induce nuevos estados los cuales se asocian a los niveles s y p del cobre.
- Por su parte estas bandas de Cu parecen relacionarse con la distorsión alrededor de la impureza para superceldas optimizadas y sin optimizar.
- El espectro de absorción sugiere la presencia de nuevos niveles cuyo origen con estas medidas no pueden ser determinadas.
- Por su parte los experimentos de termo luminiscencia muestran la formación de defectos generados por luz ultra violeta, con energías sustancialmente menores al gap de KCl 8.7eV.
- Los resultados Teóricos y Experimentales proponen una posible correlación entre la distorsión local debida a la presencia de la impureza,

el corrimiento de la cola de absorción en dirección de menores energías , la reducción del ancho de la banda prohibida y la formación y la formación de defectos con radiación UV.

- Esto nos sugiere que debemos continuar con nuestro análisis y que debemos de seguir buscando nuevas maneras de comprobar nuestras teorías. Hasta alcanzar que nuestras medidas experimentales sean mas detalladas y asi poder hacer una comparación con los métodos de cálculos.

Apéndice A

Descripción General del Programa WIEN2k

A.1 Estructura General del Programa

El programa WIEN2k se basa en teorías de estado sólido para hacer un análisis de distintas propiedades físicas y químicas de los sólidos cristalinos. Éste aplica la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con aproximaciones L(S)DA y LDA+U, las cuales han demostrado ser unos de los mejores métodos para el cálculo de estructuras electrónicas en sólidos. Toma como funciones base el método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas con Orbitales Locales (LAPW+lo).

El código está escrito en lenguaje Fortran 90 y se requiere de un sistema operativo LINUX (UNIX) para su ejecución. Hay dos alternativas para llevar a cabo los programas, mediante una terminal del sistema operativo o

utilizando la interfase de usuario **w2web** a través de un explorador de internet.

Con la ayuda de este paquete se pueden obtener propiedades como la densidad de estados del sólido, la densidad electrónica, la estructura de bandas de energía, entre otras cosas. Debido a la cantidad de programas que es posible ejecutar sólo se muestran los que se utilizaron en este trabajo, es decir los programas dedicadas a la generación de densidades de estado, cálculo de la estructura de bandas y la densidad electrónica de un sólido.

A.2 Programas de Inicialización

En seguida se muestran los programas que utiliza **WIEN2k** para realizar los cálculos de propiedades a través de la interfase **w2web**, utilizando las ligas *StructGenTM* e *initialize calc.* (localizadas en el menú *Execution* ubicado en el lado izquierdo de la pantalla del monitor). Al finalizar cada programa se pueden analizar los resultados mediante la aplicación *view_case.program*.

A.3 Datos del Sólido (*StructGenTM*)

Para comenzar los cálculos se requiere introducir al programa datos cristalográficos del sólido como son el número de átomos diferentes en la celda unitaria, tipo de red o grupo espacial, parámetros de red, tipo de átomo y su posición. En ocasiones también necesitamos cambiar el radio de la esfera de Muffin Tin (RMT) para cada átomo, esto es cuando las esferas se traslapan.

En el siguiente cuadro se muestra la información cristalográfica que se utilizó:

Title	KCl:Cu ⁺
Lattice	225 <i>Fm</i> - 3 <i>m</i>
a	6.3984 Å
b	6.3984 Å
c	6.3984 Å
α, β, γ	90, 90, 90
Atom	19 K (0.5, 0.5, 0.5)
Atom	17 Cl (0, 0, 0)
Atom	29 Cu

Con estos datos creamos el archivo.struct el cual representa una sola red, después generamos una supercelda de 64 átomos para KCl y KCl:Cu⁺ y la graficamos en el programa XCrysDen, las figura 1.1, A.1 y A.2 fueron hechas con este programa cristalino en el cual se puede tener la visualización de una estructura de la molécula.

x nn

Este programa calcula las distancias de los primeros vecinos para todos los átomos en la celda unitaria partiendo de los datos introducidos en el archivo KCl.struct y verifica que las esferas de muffin tin no se traslapen. Si esto ocurre, el programa genera un mensaje de error. Los autores recomiendan escoger el radio de la esfera atómica de tal forma que reduzca el espacio que hay entre ellas, y con el tiempo la ejecución del ciclo SCF. En esta parte podemos saber si los datos que se están utilizando son correctos.

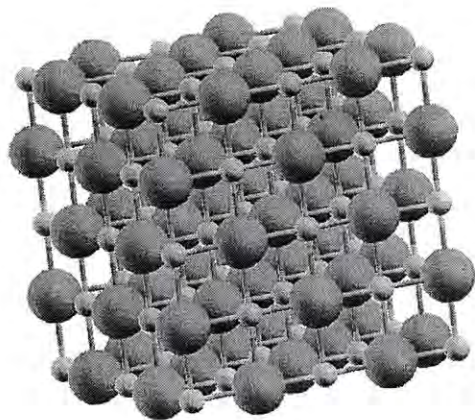


Figura A.1: Supercelda de KCl que muestra 64 átomos en total, 32 de K y 32 de Cl.

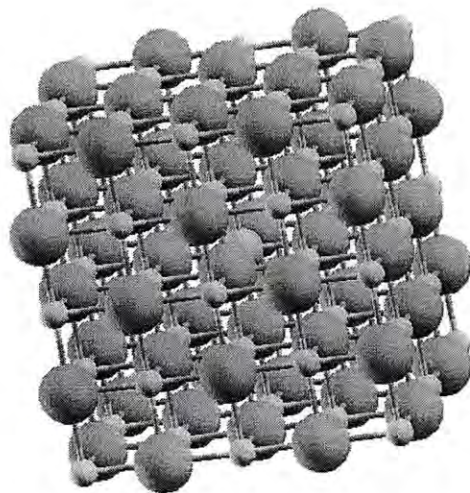


Figura A.2: Supercelda de KCl con una impureza de Cobre (Cu). (Las esferas azules representan a los átomos de Potasio y las esferas amarillas al Cloro. La esfera morada representa la impureza de Cobre y esta sustituyendo a un átomo de Cl.)

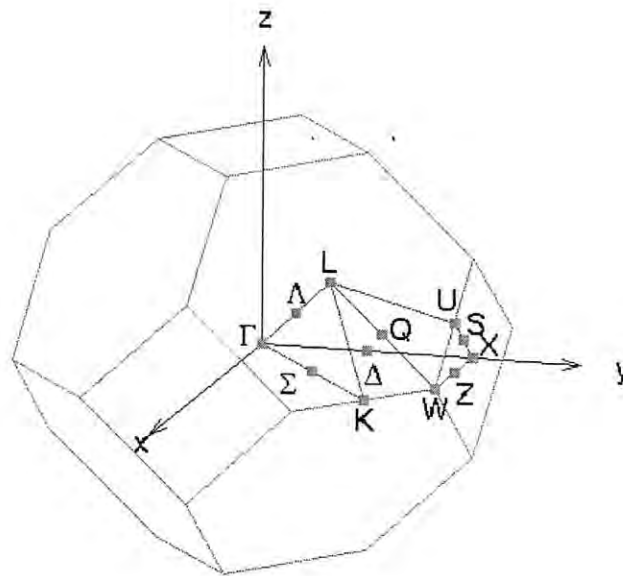


Figura A.3: Direcciones de alta simetría utilizadas para hacer los calculos de estructura de bandas.

x sgroup

El programa **sgroup** determina el grupo espacial y grupo puntual de los sitios no equivalentes para la estructura dada. Para esto utiliza la carga nuclear de cada átomo Z para poder distinguir los átomos diferentes.

x symmetry

Si en el archivo case.struct el número de operaciones de simetría es cero, el programa **symmetry** genera las operaciones de simetría del grupo puntual. Cuando es mayor que cero, hace una comparación entre las operaciones de simetría calculadas y las que se determinaron anteriormente. Es probable que la estructura de archivo case.struct_st no sea compatible con las operaciones de simetría del grupo espacial encontrado, con lo que el programa propone

un nuevo archivo `case.struct_st` para éste grupo. El usuario puede elegir continuar con el archivo original o con el archivo que el programa nos sugiere. El programa genera la expansión LM para los armónicos de la red y las matrices de rotación.

x lstart

Este programa genera las densidades atómicas necesarias para formar la densidad inicial y así poder efectuar los cálculos **SCF**. También determina la forma en que se deben tratar los orbitales en los cálculos de estructura de bandas de energía, es decir, si son estados de core o valencia y si son orbitales localizados o no localizados. Al iniciar el programa debemos de elegir el potencial de interacción e intercambio que se desea aplicar y la energía de corte, la cual separa los estados del core y los de valencia. Los potenciales que el paquete utiliza son los siguientes: LSDA (Perdew-Wang 92), GGA(Perdew et al. 92) y GGA (Perdew et al. 96). Los autores recomiendan elegir el potencial GGA(Perdew et al. 96). El programa genera la densidad de carga para el espín hacia arriba o espín hacia abajo (α y β) para cálculos futuros de espín polarizado.

Archivos Generados

Dentro de los programas de inicialización existen cuatro programas que sirven para checar algunos datos referentes a los cálculos realizados anteriormente y hacer cambios dentro de los archivos de salida.

x kgen

Este genera una malla o arreglo de vectores k en la zona de Brillouin. Se debe de introducir el número de puntos que deberá generar el programa. En

este trabajo se eligieron 512 puntos dentro de la zona de Brillouin.

x dstart

El programa **dstart** calcula una densidad de carga inicial para el ciclo SCF superponiendo las densidades atómicas generadas por el programa **lstart**. El programa utiliza los valores de la expansión LM de los armónicos de la red y los coeficientes de Fourier de la densidad de carga en la región intersticial obtenidos en *edit-case.in1* y *edit-case-int2*.

En esta parte el paquete nos permite elegir si se desean hacer cálculos con espín polarizado. Para ello, se debe ejecutar el programa para α y β tomando las densidades correspondientes del programa **lstart**.

A.4 Cálculos de Campo Autoconsistente

Cuando se termina de ejecutar los cálculos de inicialización se empieza el ciclo SCF. El paquete incluye un formato donde se eligen las opciones que debe considerar el programa para efectuar los cálculos. Éstas incluyen la elección de cálculos para espín polarizado con LSDA+U, el criterio de convergencia para la energía y/o la carga entre otras. El ciclo SCF consta de los siguientes programas para un tratamiento general utilizando el método L(S)DA:

- **LAPW0**, genera el potencial debido a la densidad obtenida en **dstart**.

Este programa calcula el potencial total como la suma del potencial de Coulomb y el potencial de correlación e intercambio utilizando la densidad electrónica (espín) total.

- **LAPW1**, calcula las bandas de valencia (valores propios y vectores propios). Este programa prepara al Hamiltoniano y la matriz de traslape así como también calcula los vectores propios y los valores propios con el método de diagonalización.
- **LAPW2**, calcula las densidades de valencia dados los vectores propios. **LAPW2** calcula la energía de Fermi y la expansión de la densidad de carga electrónica μ_{xc} en la ecuación de la energía para cada estado ocupado y para cada vector k .
- **LCORE**, genera los estados del core y sus densidades para la parte esférica del potencial generado. Calcula los valores propios del core y la contribución de esta a las fuerzas atómicas.
- **MIXER**, mezcla las densidades de entrada y salida. Este programa toma la densidad electrónica del core, semi-core y de los estados de valencia para generar una densidad total y verifica la condición de normalización para las densidades (No todos los cálculos de estructura generan los tres tipos de densidades). **MIXER** calcula la energía total y las fuerzas atómicas.

A.5 Cálculo de Propiedades

Las propiedades que este paquete de cómputo calcula son la densidad de estados, estructuras de bandas de energía, densidad electrónica, espectro de rayos X, optimización de volumen y minimización de la geometría de la

estructura, propiedades ópticas, generación de la superficie de Fermi entre otras. En esta sección se darán algunos puntos importantes de los programas necesarios para el cálculo de Densidad de Carga Electrónica, Densidad de Estados y Estructura de Bandas que se estudiaron en esta tesis.

A.6 Densidad de Estados (TETRA)

El programa **TETRA** calcula la densidad de estados (DOS) total y parcial del sólido. Utiliza las cargas obtenidas por el programa **LAPW2** y genera el DOS en estados por unidad de energía (estados/Ry o estados/eV). En cálculos de espín polarizado el programa genera el DOS en estados/Ry/spin (estados/eV/espín).

El programa se ejecuta mediante el comando DOS del menú *tasks* en la interface *w2web*. Se crea un archivo *file.int* donde se debe determinar el número de casos DOS que se calcularán, el átomo al que se efectuarán los cálculos y el valor designado para la columna dependiendo de los valores obtenidos en **ISPLIT** y detallados en el *file.struct* y *file.qtl*. El programa calcula la densidad de estados en función de la energía para cada orbital ocupado y desocupado.

Apéndice B

Determinante Slater para un sistema de dos partículas

Consideremos una caja con dos electrones los cuales ocupan los orbitales de espín X_i y X_j . Si ponemos el electrón uno en X_i y el electrón dos en X_j , tenemos una función de la forma:

$$\phi_{12}(x_1, x_2) = X_i(x_1)X_j(x_2)$$

por otra parte, si ponemos el electrón uno en X_j y el electrón dos en X_i , tenemos:

$$\phi_{21}(x_2, x_1) = X_i(x_2)X_j(x_1)$$

Cada uno de estos productos (llamados productos de Hartree) distingue claramente entre los electrones; sin embargo, podemos obtener una función de onda que satisfaga el requisito del principio de antisimetría tomando una combinación lineal apropiada de estos productos de Hartree

$$\phi_{21}(x_2, x_1) = 2^{-\frac{1}{2}}(X_i(x_1)X_j(x_2) - X_i(x_2)X_j(x_1))$$

el factor $2^{-\frac{1}{2}}$ es un factor de normalización. El signo menos de ϕ asegura que es antisimétrico y representa el intercambio de las coordenadas de los electrones uno y dos, esto es

$$\phi(x_1, x_2) = -\phi(x_2, x_1)$$

Así el requerimiento de antisimetría conduce inmediatamente al principio de exclusión de Pauli, esto es, no más de un electrón puede ocupar el mismo estado. La función de onda se puede reescribir como:

$$\phi(x_1, x_2) = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} X_i(x_1) & X_j(x_1) \\ X_i(x_2) & X_j(x_2) \end{vmatrix}$$

y es llamado determinante Slater. Para un sistema de N electrones se hace una generalización de esta función de onda.

Bibliografía

- [1] P. Hackenschmied, G. Schierning, M. Batentschuk and A. Winnacker, *J. Appl. Phys.* **93** (9), (2003)5109.
- [2] R. Jagannathan, M. Watanaba, N. Murase, A. Kerthikeyani, Y. Kanematzu, T. Kushida, T. Yazama and N. Kitamura, *J. Appl. Phys.* **83** (2), (1998)911.
- [3] R. Meléndrez, R. Pérez-Salas, L.P. Pashenko, R. Aceves, T.M. Pipers and M. Barboza-Flores, *Appl. Phys. Lett.* **68** , (24), (1996)3398.
- [4] I. Aguirre de Cárcer, F. Jaque and P.D. Townsen, *Radiation Protection Dosimetry*, **84** (1-4), (1999)151.
- [5] I. Aguirre de Cárcer, F. Cussó and F. Jaque, *Phys. Rev B* **38** (15), (1998)10812.
- [6] Hidehito Nanto, Kazuhiko Murayama, Takayuki Usuda, Fumitaka Endo, Yoshiaki Hirai, Shinlchi Taniguchi and Nozomu Takeuchi, *J. Appl. phys.* **74** (2), (1993)1445.

- [7] R. Aceves, R. Pérez Salas and M. Barboza-Flores, *J. Phys.:Condens. Matter* **6** (1994)10397.
- [8] R. Pérez Salas, R. Meléndrez, R. Aceves, R. Rodríguez and M. Barboza-Flores, *J. Phys.:Condens. Matter***8** (1996)4983.
- [9] V. Babin, K. Kalder, A. Krasnikov, M. Nikl, K. Nitsch and S. Zazubovich, *Phys. stat. sol. (b)***234** (2002)689; Babin, K. Kalder, A. Krasnikov and S. Zazubovich, *J. luminescence* **96** (2002) 75.
- [10] T. Tsuboi, M.J. Stillman and P. W. M. Jacobos, *Chem. Phys. Lett.* **74** (1), (1980) 135.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [12] Stephen A. Payne, *Phys. Rev. B* Vol 36 (1987) 6125.
- [13] Eisberg R. y Resnick R. 1993. *Física Cuántica*, Editorial Limusa S. A. México, D. F. Cap. 9, 13
- [14] Beiser Arthur, 1992. *Conceptos de Física Moderna*. Editorial McGraw-Hill/Interamericana. México, D. F. Cap. 11
- [15] F. Somma and A. Ercli *J.Vac. Sci. Technol. A* 13(3), May/jun 1995.
- [16] I. Aguirre de Carcet, F. Jaquet and P.D. Townsend *Radiation Protection Dosimetry* Vol.84, Nos.1-4,pp151-154(1999).

- [17] lectures on Quantum Mechanics. Gordon Baym. Editorial Benjamin-Cummings Publishing Co. 1969.
- [18] Paz Borbon Lauro O. 2005. "Estructura atómica y Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)". Tesis. UNISON-Hermosillo, Sonora.
- [19] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.***136**, B864 (1964)
- [20] W.Kohn y L.J.Sham, *Phys.Rev.***140**, A1133 (1965)
- [21] Stefann Cottenier Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction (Katholieke Universiteit Leuven Belgium), August 2004. ISBN 90-80-7215-1-4.
- [22] Klaus Doll Physical review B, Volume 56, number 16,15 October 1997.
- [23] D.J.Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials, and the LAPW Method* (Kluwer Academic, Nes York, 1994)
- [24] Baldassare di Bartolo. Optical Interactions in Solids. John wiley and Sons. (1968). Cap 14 y 17.
- [25] John David Jackson, Classical Electrodynamics, Cap. 4 *Third Edition*
- [26] W. Beall Fowle, *Physics of Color Centers*,(editor W. Beall Fowler, ed. Academic Press Inc., 1968)109.
- [27] Kieron Burke, The ABC of DFT, Departament of Chemistry, Rutgers University, 610 Taylor Rd, Piscataway, NJ 08854, April 2003. ISBN 90-80-7215-1-4.

- [28] Takashi Nakayama *Journal of the Physical Society of Japan*. Vol.65, No. 7, 2188-2193 (1996).
- [29] A. Pendás, J.M. Recio, E. Francisco and V. Luanña *Phys.Rev. B*56,(1997).
- [30] J.Cohen and Roy G. Gordon, *Physical Review B*12, 8 (1975).
- [31] R. Oggioni and P. Scaramelli *Phys. Stat. Sol.*9, 411 (1965)
- [32] A. M. MacMahon, *Z. Phys.*53, 336 (1928).
- [33] M. Forro, *Z. Phys.*56, 613 (1929).
- [34] F. Seitz, *Rev. mod. Phys.*28, 328 (1951).
- [35] R. López, *Tesis Maestría*, Centro de Investigación de Física de la Universidad de Sonora, (2000)68.
- [36] F. Seitz and D. Turnbull Vol. 6 (1958) *Solid State Physics*. Paginas 370-372.
- [37] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, Inc., 1976. Cap. 19 y 27.
- [38] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc., 1986. Cap. 7