

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD MÉRIDA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**Estudio de las propiedades estructurales
y electrónicas de aleaciones superconductoras
basadas en el MgB_2**

Tesis que presenta

Omar De la Peña Seaman

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

En la Especialidad de

Física Aplicada

Director de Tesis

Dr. Romeo de Coss Gómez

Mérida, Yucatán

Agosto de 2004

J.V.R.L.
M.E.S.R.
C.D.C.
R.C.G.

Agradecimientos

Al CONACyT por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de posgrado.

Al Dr. Romeo de Coss, por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección.

Al Dr. Aarón Aguayo y al Dr. Gabriel Murrieta por la asesoría y fructíferas discusiones durante el desarrollo de esta tesis.

A los sinodales, Dr. Victor José Sosa Villanueva y Dr. Rodrigo Huerta, por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo y sus valiosos comentarios.

Al Ing. José Paolo Estrada López por el apoyo técnico con los sistemas de cómputo.

A los profesores del Departamento de Física Aplicada por sus enseñanzas.

A mis compañeros en el transcurso de mi estancia en el CINVESTAV.

A la Sras. Tere Uribe y Mari Carmen por el trato siempre amable y profesional.

Al CINVESTAV por todo el apoyo recibido.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través de una beca para estudios de maestría.

Agradecemos el apoyo económico del Gobierno del Estado de Yucatán a través del Fondo Yucatán, para la asistencia a congresos.

Este trabajo fue apoyado por el CONACYT a través de los proyectos “Estructura electrónica de metales de transición en fases metaestables” (No. 34501-E) y “Estructura electrónica y superconductividad de aleaciones basadas en el MgB_2 ” (No. 43830-F), de los cuales es responsable el Dr. Romeo de Coss.

RESUMEN

Resultados experimentales han mostrado que la temperatura crítica superconductora del MgB_2 decrece para ambas aleaciones, $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$. En ambos casos tenemos adición de electrones al sistema, ya que tanto el Al como el C tienen un electrón más que el Mg y el B, respectivamente. El mecanismo que explique la reducción de la T_c en estos sistemas de adición de electrones está aún en debate por parte de la comunidad científica. En este trabajo estudiamos las propiedades estructurales y electrónicas de las aleaciones $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na},\text{Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be},\text{C})_x$, por medio de cálculos de primeros principios. El estudio de sustitución de Na y Be, es predictivo ya que prácticamente no existen datos experimentales de estos sistemas. En particular, calculamos los parámetros de red de equilibrio (a y c) y las propiedades electrónicas (mapas de densidad de carga, estructura de bandas electrónicas, densidad de estados y superficie de Fermi) como función de la concentración de los elementos aleantes (Na, Al, Be y C). Igualmente las propiedades energéticas de las diferentes aleaciones son analizadas. El estudio se realizó con la aplicación del método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas con Potencial Completo (FP-LAPW), el cual está basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para el potencial de intercambio-correlación utilizamos la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) y para la simulación de las aleaciones se utilizó la Aproximación del Cristal Virtual (VCA). Los valores calculados de los parámetros de red para los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ están en muy buen acuerdo con los datos experimentales reportados en la literatura. Encontramos que la adición de electrones (vía la sustitución de Al y C) mejora la estabilidad de la celda, en contraste con la adición de huecos (sustitución de Na y Be), en donde se reduce la estabilidad. Del análisis de los mapas de densidad de carga, encontramos que para el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ la carga extra (electrones) proveniente del Al se localiza en la zona interplanar, mientras que para el caso de $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ la carga proveniente del C en su mayoría es introducida directamente al enlace σ . Estas características en la densidad de carga para los sistemas con sustitución de Al y C explican el comportamiento de los parámetros de red observado experimentalmente en ambos sistemas. Analizando los cambios de las propiedades electrónicas en función de la adición (sustracción) de electrones, encontramos que la superficie de Fermi asociada a la banda σ , gradualmente colapsa conforme la concentración de Al y C aumenta en los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$, desapareciendo para concentraciones de $x(\text{Al}) = 0.56$ y $x(\text{C}) = 0.56$, respectivamente. Mostramos que en ambos sistemas, los datos experimentales de la temperatura crítica superconductora, $T_c(x)$, escalan con el área calculada de la superficie de Fermi asociada a la banda σ , $A_{FS}(x)$. Este resultado indica que la pérdida de superconductividad observada experimentalmente en los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ es una consecuencia directa del llenado de la banda σ . Además, basados en la correlación existente entre $T_c(x)$ y $A_{FS}(x)$, podemos predecir que para los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$ se puede llegar a obtener una $T_c \approx 50\text{K}$ para $x \approx 0.3$.

ABSTRACT

Experiments have shown that the superconducting critical temperature of MgB_2 decreases for both Al and C substitutions. In both cases we have electron doping since Al and C have one electron more than Mg and B, respectively. The mechanism explaining the reduction of T_c in electron doped- MgB_2 currently is in debate. In the present work we have studied the structural and electronic properties of $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na},\text{Al})_x\text{B}_2$ and $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be},\text{C})_x$, by means of first-principles total-energy calculations. The analysis for Na and Be-doping systems is predictive, since practically don't exist experimental data for these systems. We have calculated the equilibrium lattice parameters (a and c), charge density maps, electronic band structure, density of states (DOS), and the Fermi surface as a function of doping (x). The energetics properties of Al, C, Na, and Be substitution in MgB_2 is also analyzed. The calculations were performed with the full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method, using the Generalized Gradient Approximation (GGA) for the exchange-correlation energy. The alloying was modeled using the self-consistent Virtual Crystal Approximation (VCA). The calculated values of the lattice parameters for the $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ and $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ alloys are in very good agreement with the experimental data available in the literature. We find that the electron doping (Al and C substitutions) enhance the cell stability, in contrast the hole doping (Na and Be substitutions) which reduce the stability of the cell. From the analysis of the charge density maps, we find that in $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ the charge (electrons) coming from Al is distributed at the interplane region, meanwhile in $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ the charge coming from C is located at the σ bond. These features in the charge density of Al and C-doped systems, explain the experimentally observed contrasting behavior in the c/a ratio for $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ and $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$. From the analysis of the changes in the electronic structure with doping, we find that the Fermi surface associated with holes at the boron planes, gradually collapses with Al and C doping and disappears for the critical concentrations of $x(\text{Al}) = 0.56$ and $x(\text{C}) = 0.35$, respectively. We show that in both Al and C-doped MgB_2 , the experimental data for the superconducting critical temperature scale with the calculated Fermi surface area of the σ -band (A_{FS}). These results indicate that the experimentally observed loss of superconductivity in $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ and $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ is a direct consequence of the σ -band filling. In addition, based on the scaling of $T_c(x)$ with $A_{FS}(x)$ we predict a $T_c \approx 50\text{K}$ for $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$ and $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$ at $x \approx 0.3$.

Índice

Resumen	ix
Abstract	xi
Introducción	1
1 Revisión de las propiedades del MgB₂ y sus aleaciones	7
1.1 Introducción	7
1.2 Propiedades estructurales	8
1.3 Propiedades electrónicas	11
1.4 Propiedades superconductoras	14
2 Teoría del funcional de la densidad	17
2.1 Introducción	17
2.2 La ecuación de Kohn-Sham	19
2.3 El método LAPW	22
2.4 La Aproximación del Cristal Virtual	24
2.5 Detalles del cálculo numérico	25
3 Resultados: propiedades estructurales y electrónicas de las aleaciones Mg_{1-x}(Na,Al)_xB₂ y MgB_{2-x}(Be,C)_x	27
3.1 Introducción	27
3.2 Parámetros estructurales y evolución de la densidad de carga	28
3.3 Evolución de la densidad de estados electrónicos	34
3.4 Estructura de bandas y superficie de Fermi	37
3.5 Escalamiento de la T _c con el área de la superficie de Fermi	43
Conclusiones	47
Apéndice A	49
Referencias	54

Introducción

La superconductividad es uno de los descubrimientos más fascinantes de la ciencia del siglo XX. Es interesante notar que este descubrimiento está íntimamente ligado al interés de licuar a los gases. A principios del siglo XIX la mayoría de los gases podían ser licuados, pero había un conjunto de gases los cuales no lograban ser licuados por medio de las técnicas conocidas hasta entonces, estos gases fueron; helio, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano, monóxido de carbono y óxido nítrico. Entre los años de 1867 y 1877 se logró licuar el oxígeno y para finales del siglo XIX, se logró licuar el hidrógeno, el cual tiene una temperatura de ebullición de 20.8 K. Fue en 1908 cuando Heinke Kamerlingh Onnes pudo obtener helio líquido. Una vez obtenido un baño térmico a bajas temperaturas, una de las propiedades que se estudiaron fue la resistividad eléctrica de los materiales, ya que una gran interrogante era conocer como se comportaba esta propiedad a temperaturas cercanas al cero absoluto. El mercurio (Hg) era el metal que se podía obtener con el mayor nivel de pureza en ese entonces. Por lo tanto, Onnes se dispuso a estudiar el comportamiento de la resistividad a bajas temperaturas para el Hg y encontró que para una temperatura de 4.22 K la resistividad del material caía abruptamente a cero. Este resultado constituyó el descubrimiento de la existencia de un nuevo estado termodinámico de la materia, al cual se le llamó estado superconductor.

En resumen, los superconductores son materiales que registran pérdida de resistencia eléctrica al flujo de corriente por debajo de cierta temperatura, la cual llamamos temperatura crítica superconductor (T_c). Esta pérdida de resistencia al paso de corriente, significa que grandes flujos pueden ser transportados sin pérdida de energía por fricción. En los materiales superconductores actuales se puede alcanzar densidades de corriente de hasta 10^6 amperes por centímetro cuadrado. Un ejemplo de aplicación de estos materiales en la tecnología actual, son los electroimanes utilizados en los instrumentos de resonancia magnética, los cuales están fabricados con alambres de compuestos intermetálicos superconductores, normalmente Nb_3Ge con una T_c de 23 K aproximadamente.

Desde 1950 hasta 1980 se realizaron numerosas investigaciones en los superconductores intermetálicos. Durante esos años, el número de materiales intermetálicos superconductores que se conocían creció de manera exponencial, además de que

el máximo valor de T_c que se había podido alcanzar llegaba a los 23 K (Nb_3Ge). Hubo muchos esfuerzos por encontrar un material que superara este valor de T_c , pero hasta 1970 no se había encontrado otro material intermetálico que superara tal valor. Fue entonces que se pensó que se había llegado al límite máximo de T_c para los materiales superconductores.

En 1987 se anunció el descubrimiento de un nuevo material superconductor, un compuesto cerámico a base de itrio, bario, cobre y oxígeno ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), el cual transitaba al estado superconductor a temperaturas mayores al nitrógeno líquido (77 K) [1], una T_c mucho más alta que la de los materiales superconductores que se conocían hasta ese momento ($\sim 23\text{K}$). Debido a su alta T_c , las aplicaciones tecnológicas que se imaginaban para estos materiales eran innumerables, desde máquinas perpetuas, hasta trenes levitantes. Sin embargo, el desarrollo de la tecnología de superconductores, a pesar del descubrimiento de los superconductores de alta T_c (óxidos de cobre), los cuales pueden llegar a tener una T_c de alrededor de 160 K, aún depende fuertemente del uso de aleaciones metálicas superconductoras, debido básicamente a sus propiedades mecánicas favorables y a su relativamente fácil implementación tecnológica, como por ejemplo la fabricación de alambres.

Recientemente, en enero de 2001 se anunció el descubrimiento de superconductividad en el compuesto intermetálico MgB_2 con una T_c de alrededor de 39 K [2]. Este descubrimiento ha despertado mucho interés en la comunidad científica, tanto desde el punto de vista de ciencia básica como de sus aplicaciones, con lo cual se ha reavivado el interés en los superconductores intermetálicos. Esto se debe principalmente a que su T_c es por mucho la más alta en este tipo de compuestos, además de que el MgB_2 posee una estructura cristalina relativamente simple (comparada con los óxidos de cobre). El MgB_2 tiene una celda hexagonal tipo AlB_2 , además posee propiedades mecánicas favorables lo cual lo hace un fuerte candidato para aplicaciones tecnológicas.

Debido a esto, el diboruro de magnesio (MgB_2) puede ser considerado como un punto de partida para una nueva clase de superconductores de alta temperatura crítica, aún no descubierta. Con el fin de entender el comportamiento de la superconductividad en este material, al poco tiempo de su descubrimiento se han realizado una gran cantidad de estudios, tanto teóricos como experimentales [3,4]. Entre estos estudios, se encuentran el análisis de los efectos de presión y aleaciones sobre las propiedades superconductoras del MgB_2 [3–5]. Cabe mencionar que a través de estudios tanto teóricos como experimentales, se ha establecido que el mecanismo que rige la superconductividad en el MgB_2 es tipo electrón-fonón [4,6–8]. A pesar de esto, este material presenta características inusuales no comunes a superconductores de este tipo, tal es el caso de la existencia de dos brechas superconductoras y una fuerte anarmonicidad fonónica [4,8–13].

A partir de estudios experimentales [7,9] y cálculos de estructura electrónica

[10, 14, 15], se ha establecido que las bandas de huecos (degeneradas) correspondientes al enlace σ en los planos de boro, son de fundamental importancia para la superconductividad en este material. Estas bandas de huecos, también denominadas bandas σ , presentan dos superficies de Fermi concéntricas de forma cuasi-cilíndrica [14, 15]. Por lo tanto, la posición y la dispersión de estas bandas, y consecuentemente la superficie de Fermi, dependen fuertemente de la concentración de portadores de carga en la celda, ya que con el número de portadores se puede modular tanto la posición como la dispersión de las bandas. Es importante mencionar que la concentración de portadores, se puede modificar por medio de aleaciones o adiciones de otros elementos al MgB_2 .

En la búsqueda de superconductividad en otros materiales relacionados con el MgB_2 , se han estudiado varios compuestos con la estructura AlB_2 y se ha encontrado superconductividad solamente en algunos de ellos, estos son; ZrB_2 ($T_c=5.5$ K) y NbB_2 ($T_c=0.37$ K) [16]. Sin embargo, como podemos ver el valor de la T_c en estos compuestos es muy baja en comparación con la correspondiente para el MgB_2 . Alternativamente se ha explorado el estudio de aleaciones a partir del MgB_2 , esto es, sustituyendo parcialmente el Mg o el B con diferentes elementos tales como el Al, C, Na, Be, Li y Sc, entre otros [5, 16–25], y aunque se han logrado obtener muestras de aleaciones con varios de estos elementos, no se ha logrado subir la T_c , en comparación con el MgB_2 . Uno de los primeros estudios realizados en esta dirección consistió en sustituir al Mg por el Al, donde se encontró que la temperatura crítica de la aleación decrece a medida que aumenta la concentración de Al en el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$, simultáneamente con una importante reducción de la distancia interplanar Mg-B [5, 17–19]. Es importante mencionar que las muestras con una concentración de Al mayor a $x \simeq 0.5$ no presentaron superconductividad [18]. Las observaciones experimentales de la evolución de los parámetros de red, así como la concentración crítica de Al a partir de la cual no se encontró superconductividad en $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$, fueron explicadas satisfactoriamente por cálculos de primeros principios, donde se utilizó la Aproximación del Cristal Virtual (VCA) para modelar la aleación [26]. En particular, se encontró que la pérdida de superconductividad en esta aleación es un resultado del llenado de la banda σ . Además, se determinó que el valor de la concentración crítica para la cual la banda quedaba completamente llena es de $x_c = 0.56$. Este valor fue corroborado posteriormente a través de estudios experimentales de la superficie de Fermi en muestras de $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ vía mediciones de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) [27].

Por otro lado, un sistema que recientemente ha recibido mucha atención es la aleación $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$, en donde también se ha encontrado que la T_c decrece a medida que la concentración de C aumenta [20–23]. Sin embargo, la reducción de T_c en este caso es más abrupta que en la aleación $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$. Además, el comportamiento

de los parámetros de red en función de la concentración de C es diferente, ya que la distancia interplanar Mg-B permanece casi constante y la distancia entre átomos de un mismo plano sufre una reducción importante en función de la adición de C, en contraste al caso de $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$. Estos resultados son muy interesantes debido a que desde el punto de vista electrónico ambos sistemas son similares, ya que en los dos sistemas tenemos un incremento en el número de electrones en la celda, sin embargo presentan comportamientos diferentes [20–23].

En resumen tenemos que de los estudios experimentales realizados en las aleaciones con Al y C ($\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$), las cuales tienen en común que se incrementa el número de electrones por celda, muestran que la T_c decrece a medida que la concentración de Al o C aumenta en la aleación, llegando a una concentración crítica en donde $T_c = 0$. Entonces, un aspecto que salta a la vista es explorar la idea de entender la fenomenología de aleaciones que tengan como factor común la misma variación de electrones en la celda, tal como en el caso de los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$. Además, explorar la dirección opuesta a las aleaciones con Al y C, para analizar los efectos de adición de huecos en ambos sitios del MgB_2 , lo cual se consigue sustituyendo Na en el sitio de Mg, $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$, y por el otro lado sustituyendo Be en el sitio del B, $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$.

Expuesto lo anterior, el objetivo de esta tesis es estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de las aleaciones $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$, $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$, $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$, a través de cálculos de primeros principios. En particular, determinar los parámetros de red óptimos y las propiedades electrónicas como función de la concentración de Al, C, Na y Be. Además, determinar las concentraciones críticas para las que ocurren transiciones topológicas en la superficie de Fermi (SF). Establecer si existe correlación de la temperatura crítica superconductora determinada experimentalmente $T_c(x)$, con las características topológicas de la SF de la banda σ calculada, en las aleaciones bajo estudio. A través de este estudio esperamos comprender porqué sustituir B por C tiene efectos más drásticos sobre la $T_c(x)$ que en el caso de sustitución de Mg por Al, cuando tanto C como Al tienen sólo un electrón más que B y Mg, respectivamente.

Para realizar este estudio empleamos cálculos numéricos por medio de métodos de primeros principios. Este tipo de métodos, llamados también cálculos *ab-initio*, carecen de parámetros de ajuste, por lo que solamente requieren información estructural (simetría cristalina) y de especie atómica (número atómico) del sistema bajo estudio. El método de cálculo que utilizamos es el método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas (LAPW), el cual está basado en la Teoría del Funcional de la Densidad [28–30]. Para la simulación de las aleaciones se utilizó la Aproximación del Cristal Virtual (VCA) [31–34].

Esta tesis se encuentra organizada de la siguiente manera; en el capítulo 1 presentamos una revisión de las propiedades estructurales, electrónicas y su-

perconductoras del MgB_2 y de las aleaciones bajo estudio $\text{Mg}_{1-x}(\text{Al,Na})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{C,Be})_x$, ponemos especial atención sobre la dependencia de éstas con la concentración x en cada aleación. En el capítulo 2, exponemos los aspectos más importantes de la Teoría del Funcional de la Densidad y el método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas, el cual se utilizó como método de solución para las ecuaciones de Kohn-Sham, además de una descripción de la Aproximación del Cristal Virtual (VCA) para la simulación de las aleaciones y finalmente los detalles computacionales de los cálculos. Los resultados de esta tesis se exponen en el capítulo 3, en donde presentamos los parámetros estructurales optimizados para cada aleación en el rango de concentraciones bajo estudio, así como la evolución de la densidad de carga la cual nos ayuda a interpretar la evolución de los parámetros de red. También en este capítulo presentamos la evolución de las propiedades electrónicas (densidad de estados, estructura de bandas y superficie de Fermi) para cada aleación. Finalmente, presentamos una comparación y análisis del comportamiento de la $T_c(x)$ y el área de la superficie de Fermi para cada aleación. Después presentamos las conclusiones de esta tesis y por último, se presenta un apéndice en donde se exponen los detalles de la implementación de la Aproximación del Cristal Virtual en el código WIEN2k [35].

Capítulo 1

Revisión de las propiedades del MgB_2 y sus aleaciones

1.1 Introducción

El reciente descubrimiento de superconductividad alrededor de 39 K en el compuesto intermetálico MgB_2 [2] ha despertado mucho interés en la comunidad científica, tanto desde el punto de ciencia básica como de ciencia aplicada. Esto se debe a dos razones basicamente; la primera es que resultados experimentales del corrimiento isotópico de la temperatura crítica superconductora (T_c) en muestras con B^{11} y B^{10} reportan un valor del coeficiente isotópico en T_c de $\alpha_{\text{B}} = 0.30$, mucho mayor al correspondiente para el Mg, $\alpha_{\text{Mg}} = 0.02$ [7, 36], por lo tanto los planos de boro juegan un papel muy importante en la superconductividad presente en este compuesto. Además, de que las interacciones entre electrones que dan lugar a la superconductividad son mediadas por vibraciones de la red (fonones), ya que se sabe que en este material la banda participante en el fenómeno de la superconductividad es la banda σ [10, 14, 15], la cual es degenerada, y se deriva del enlace σ formado por los orbitales $p_x - p_y$ provenientes del Boro en un mismo plano y esta banda es la que se acopla al modo fonónico E_{2g} [10–14]. Tal modo fonónico induce una separación de la banda σ , rompiendo su degeneración, lo cual se considera como un reflejo de la interacción electrón-fonón en el MgB_2 . Por lo tanto, se considera al MgB_2 como un superconductor electrón-fonón convencional. La segunda razón es que la T_c del MgB_2 es por mucho la más alta en este tipo de compuestos (intermetálicos), y aunque no es comparable con la T_c de los óxidos de cobre (160 K bajo presión), sus propiedades mecánicas lo hacen un fuerte candidato para aplicaciones tecnológicas.

Por esto, el diboruro de magnesio (MgB_2) puede ser considerado como un punto de partida para una nueva clase de superconductores metálicos de alta temperatura crítica, aún no descubierta. Con el fin de entender el comportamiento de la superconductividad en este material, al poco tiempo de su descubrimiento se

han realizado una gran cantidad de estudios, tanto teóricos como experimentales [3, 4, 10]. Entre estos estudios se encuentran el análisis de los efectos de presión y aleaciones del MgB₂ con otros elementos [3–5]. Por ejemplo, se han estudiado varios compuestos con la misma estructura que el MgB₂ para explorar si se trata de una familia de compuestos superconductores o de un sistema único. De estos estudios se ha encontrado superconductividad solamente en algunos de ellos, tales como ZrB₂ ($T_c = 5.5$ K) y NbB₂ ($T_c = 0.370$ K) [16]. Sin embargo, el valor de la T_c en estos compuestos es muy baja en comparación con la correspondiente para el MgB₂. También se ha explorado el estudio de las aleaciones a base de MgB₂ con diferentes elementos (Al, C, Na, Be, Li, Zn, Fe, Sc, Cu, por ejemplo), esto es, sustituyendo parcialmente el Mg o B [3, 5, 17–25], con el fin de entender las propiedades superconductoras en función de la concentración de los elementos en la aleación, así como también en la búsqueda del aumento de la T_c . Es importante mencionar que hasta este momento no se ha encontrado una aleación o compuesto de la familia del MgB₂ con una T_c mayor a 40 K.

1.2 Propiedades estructurales

El MgB₂ posee una estructura cristalina relativamente simple llamada fase omega, la cual es una celda hexagonal tipo AlB₂ con grupo espacial P6/mmm (no. 191) [37]. Esta estructura consta de planos de boro en geometría hexagonal (tipo grafito), intercalados con planos de átomos de Mg ubicados encima del centro de los hexágonos de B, formando un intercalamiento tipo ABAB... en la dirección del eje c . La base de la celda está compuesta de tres átomos, un átomo de Mg en las coordenadas $(0, 0, 0)$ y dos átomos de B en $(1/3, 2/3, 1/2)$ y $(2/3, 1/3, 1/2)$, donde las coordenadas atómicas están dadas en términos de los parámetros de red $a = b$ y c (figura 1.1). El valor experimental de los parámetros de red del MgB₂ son $a = 3.086$ Å y $c = 3.524$ Å [2].

Como se mencionó anteriormente, los primeros estudios relacionados con el MgB₂ fueron en la dirección de obtener aleaciones de este compuesto con diferentes elementos, siendo el primero de ellos con aluminio (Al), es decir, sustitución de Al ($Z = 13$) en los sitios de Mg ($Z = 12$) para dar origen al sistema Mg_{1-x}Al_xB₂ [5, 17–19]. En estos trabajos se encontró que, para el rango de concentraciones bajo estudio ($x \leq 0.5$), la aleación mantenía la estructura AlB₂, es decir, no presentaba transición de fase debido al dopaje con Al, mostrando la posibilidad de transitar de manera continua desde el MgB₂ ($x = 0$) hasta el AlB₂ ($x = 1$) manteniendo la estructura hexagonal. Sin embargo, para concentraciones $0.1 \leq x \leq 0.25$ se reportó la existencia de dos fases en la aleación, una rica en Al y otra rica en Mg, distinguibles por la diferencia encontrada en el parámetro de red c en muestras con la misma concentración, las muestras ricas en Al presentaban un parámetro

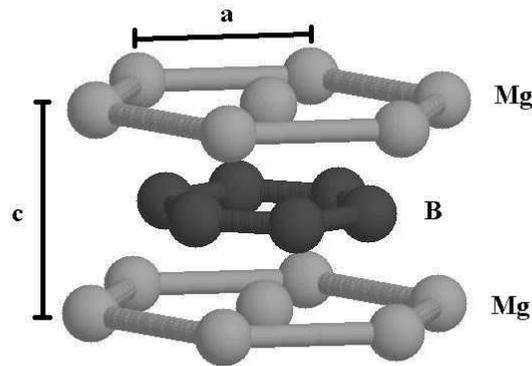


Figura 1.1: Estructura cristalina del MgB_2 , los planos de boro poseen una estructura tipo grafito intercalados por los planos de Mg con estructura hexagonal AlB_2 (fase omega). La distancia c es la distancia entre planos de Mg y la distancia a es la distancia entre Mg de un mismo plano.

c menor [5, 19]. También se determinaron los parámetros de red en función de la concentración de Al (x), en donde se observa una reducción muy pequeña en el parámetro a y una caída más pronunciada del parámetro c a medida que la concentración de Al (x) aumenta. Esto nos muestra que la razón c/a del sistema $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ decrece en función de x (ver figura 1.2).

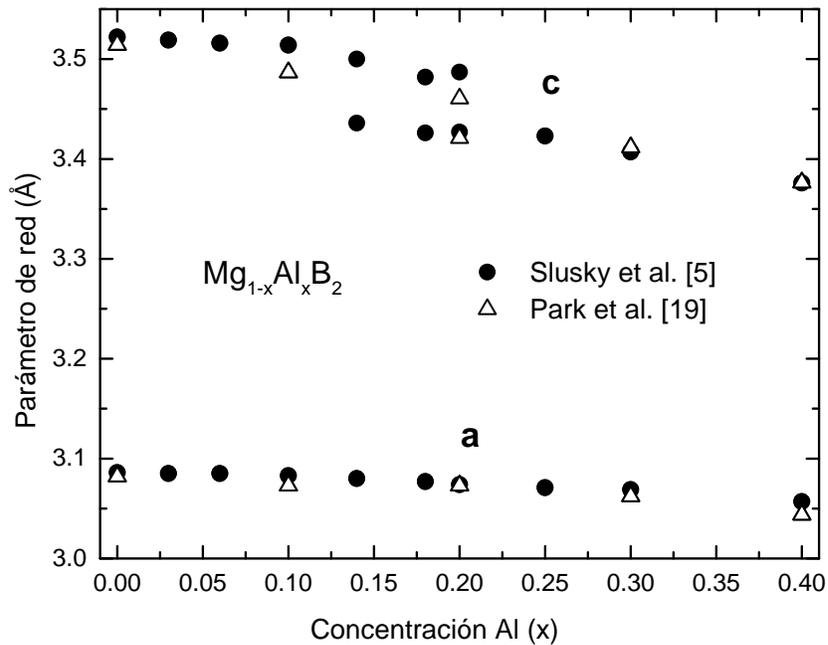


Figura 1.2: Datos experimentales de los parámetros de red a y c [5, 19] para el sistema $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ en función de x .

Los primeros trabajos orientados a estudiar teóricamente el efecto de la concentración de Al sobre las propiedades del sistema Mg_{1-x}Al_xB₂, utilizaron la Aproximación de Banda Rígida (RBA) [14, 38, 39]. Esta aproximación consiste en desplazar rígidamente la estructura de bandas con respecto al nivel de Fermi (E_F) a medida que introducimos o extraemos electrones del sistema. La RBA no considera el cambio del potencial con la concentración de electrones y por tanto no es posible determinar la evolución de los parámetros estructurales con la concentración (x), además de que al no contemplar el cambio en la distribución de carga electrónica, sólo podría arrojar resultados cualitativos. En un trabajo reciente estudiamos las propiedades estructurales y electrónicas del Mg_{1-x}Al_xB₂ para el rango $0 \leq x \leq 0.6$ utilizando el método de primeros principios LAPW y la Aproximación del Cristal Virtual para simular la sustitución de Al [26]. En dicho trabajo determinamos de manera autoconsistente el potencial efectivo para cada concentración de electrones y obtuvimos los parámetros de red como función de la concentración de Al(x) optimizando la estructura, a través de cálculos de energía total. Encontramos que los valores calculados de los parámetros estructurales con VCA describen muy bien el comportamiento observado experimentalmente [5, 26].

Por otro lado, desde el punto de vista de aleaciones basadas en el MgB₂, un sistema que recientemente ha recibido mucha atención es MgB_{2-x}C_x, en donde se introduce C ($Z = 6$) en los sitios de B ($Z = 5$) [20–23]. En este sistema también se observan cambios en los parámetros de red (a y c), sin embargo la evolución es distinta al caso del Mg_{1-x}Al_xB₂. En particular, el parámetro c se mantiene casi constante, mientras que el parámetro a disminuye a una razón mayor a medida que aumenta la concentración de C (x) (ver figura 1.3), lo cual indica que la razón c/a aumenta con x , un comportamiento opuesto al presentado por el sistema con Al. Como podemos apreciar, a pesar de que ambos sistemas Mg_{1-x}Al_xB₂ y MgB_{2-x}B_x, corresponden a esquemas de adición de electrones al sistema MgB₂, el comportamiento que presentan ambos en los parámetros estructurales es opuesto, lo cual nos indica que es necesario un estudio profundo para poder entender estas diferencias en términos de las propiedades electrónicas, específicamente del enlace químico.

Además de las aleaciones discutidas anteriormente, también se han tratado de obtener experimentalmente aleaciones de MgB₂ con otros elementos [3, 24, 25], de todos ellos nos interesan los sistemas de Mg_{1-x}(Na,Li)_xB₂ [24] y MgB_{2-x}Be_x [25], siendo ambos sistemas de adición de huecos al MgB₂. En el trabajo de adición de Na y Li se presentan los parámetros de red en función de la concentración (x), así como también la $T_c(x)$. Para el caso de Li reportan que ambos parámetros de red disminuyen en función de x , mientras que para el caso de Na se presenta un comportamiento no monótono en a y c . En el caso de adición de Be el comportamiento de a y c es opuesto entre sí, es decir, mientras a disminuye c aumenta en función

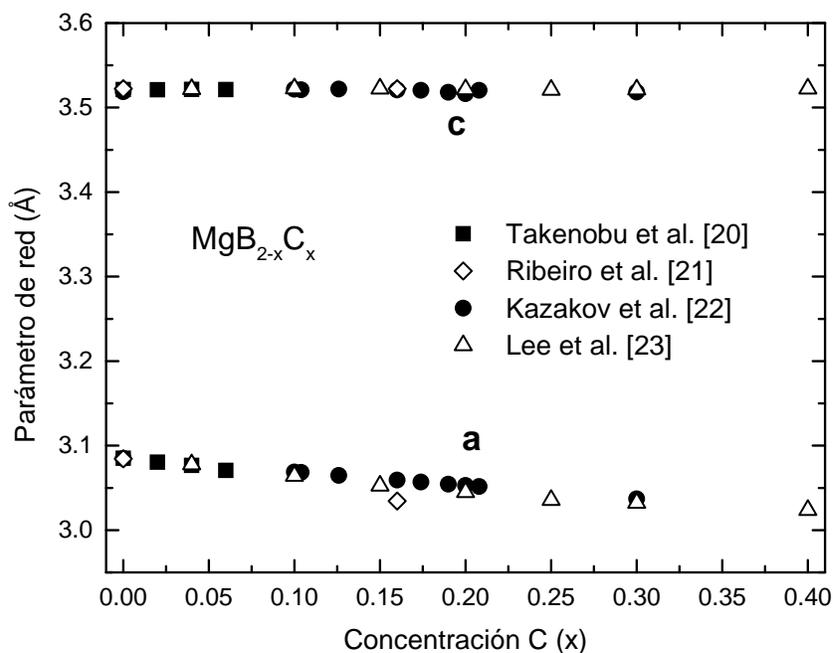


Figura 1.3: Datos experimentales de los parámetros de red a y c [20–23] para el sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$ en función de x

de la adición de Be en el sistema. El comportamiento de los parámetros de red en los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$ es totalmente opuesto al presentado por los sistemas con adición de Al y C, por lo que un análisis de optimización de los parámetros de red para diferentes concentraciones sería conveniente para comprender mejor el origen de estos comportamientos.

1.3 Propiedades electrónicas

Con respecto a las propiedades electrónicas y al enlace químico, en el MgB_2 tenemos que el Mg ($Z = 12$) pertenece al grupo IIA con dos electrones de valencia en la última capa ($3s^2$). Por el otro lado, el B ($Z = 5$) pertenece al grupo IIIB y por tanto tiene tres electrones de valencia en la última capa ($2s^2 2p^1$), existiendo hibridación sp^2 en los planos de boro. En este compuesto, los electrones s del Mg son atraídos por los orbitales p_z de los planos de boro, por lo que los átomos de Mg están prácticamente en un estado totalmente ionizado, de tal manera que el enlace entre planos de B y Mg es relativamente débil. En contraste, los orbitales p_x y p_y en los planos de boro forman fuertes enlaces covalentes tipo σ , debido a la hibridación que existe entre los orbitales p_x, p_y con los orbitales s (sp^2). Cabe mencionar que este enlace fuertemente covalente es el origen de la gran estabilidad mecánica de los planos de boro en el MgB_2 [10, 38].

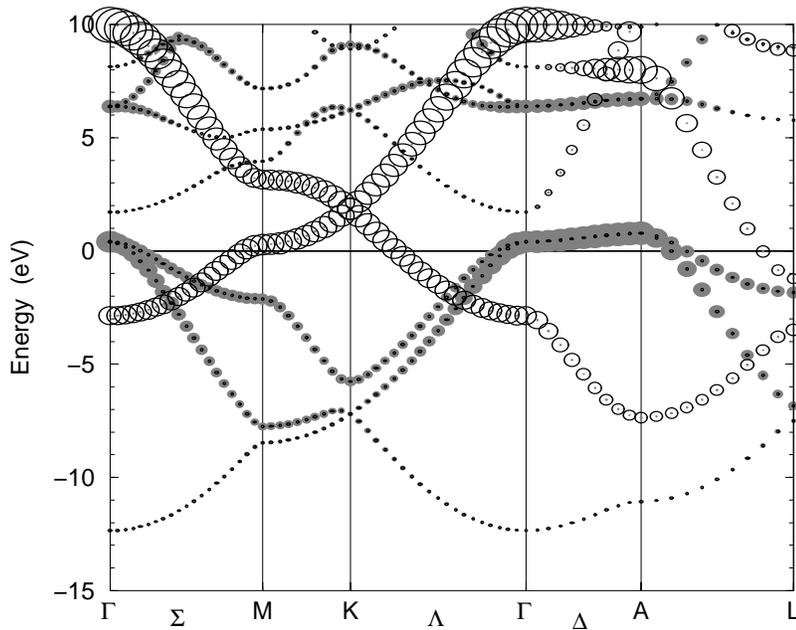


Figura 1.4: Estructura de bandas del MgB_2 tomada de la ref. [15], enfatizando el carácter de los orbitales p de las bandas para el B. El radio del círculo vacío (lleno) es proporcional al carácter π (σ) de la banda.

Enfocándonos ahora a la estructura electrónica del material, la estructura de bandas correspondiente al MgB_2 se presenta en la figura 1.4, en donde se enfatizan sólo a los orbitales p del B, ya que contribuciones de otro tipo cerca del nivel de Fermi son imperceptibles. En esta gráfica se pueden observar dos sistemas de bandas del B que cruzan el nivel de Fermi, esto es; dos bandas provenientes de los orbitales p_z (formando el enlace π entre los planos) y dos de los orbitales p_x - p_y (formando el enlace σ en los planos de B). Estas últimas bandas tienen carácter de huecos y están degeneradas en el camino Γ -A en el espacio recíproco y se les denomina bandas σ [10, 14, 15]. Analizando la superficie de Fermi (figura 1.5), encontramos que las bandas π forman una red tubular hexagonal que se ubican tanto en las fronteras de la zona (enlace) como en la parte intermedia (antienlace) y las bandas σ forman dos superficies cuasi-cilíndricas alrededor del camino Γ -A (ver figura 1.5). Actualmente, a través de cálculos de primeros principios se ha establecido que la banda σ es la que se acopla al fonón anarmónico E_{2g} dando origen a la superconductividad en este material [9, 11–14], por lo que tanto la posición como la forma de esta banda en el camino Γ -A es de interés para poder entender el mecanismo de la superconductividad en este sistema.

También se han realizado estudios de la densidad de estados electrónicos [10, 14, 15, 38] (DOS), en donde se comprueba que el MgB_2 es un compuesto metálico. La DOS al nivel de Fermi es de $N(E_F) = 0.7$ estados/eV celda, donde la contribución

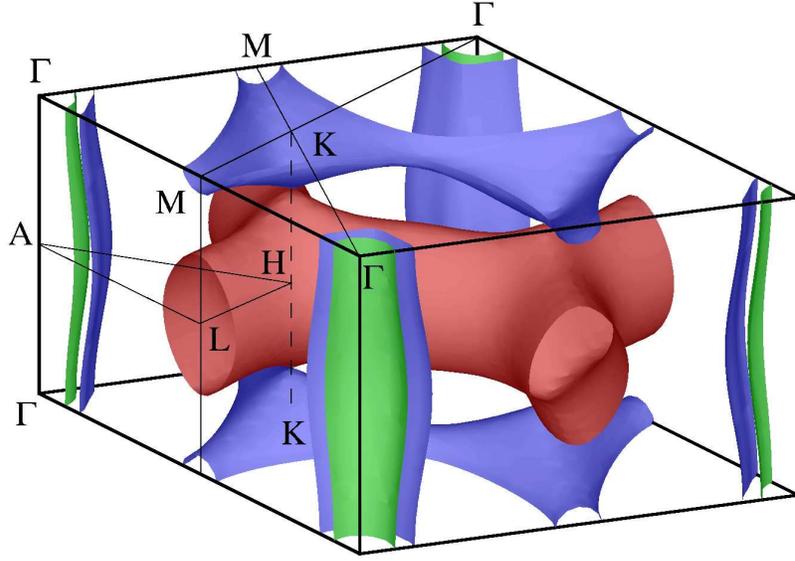


Figura 1.5: Superficie de Fermi del MgB_2 tomada de la ref. [15]. Las superficies cilíndricas (huecos) provienen del enlace σ en los planos de boro. La red tubular ubicada en la parte inferior y superior (huecos) vienen del enlace π y la red tubular ubicada en el centro (electrones) proviene del antienlace π .

del B a $N(E_F)$ es mayoritaria debido a que los portadores al nivel de Fermi provienen casi completamente del B, lo cual indica la importancia de los planos de boro en este material [10, 15]. De esta manera, tenemos que en los planos de boro (B) existe un enlace altamente covalente y entre planos de Mg y B un enlace de carácter metálico, siendo esta una de las características inusuales del MgB_2 [14, 15, 38].

En un sólido metálico no-magnético, el comportamiento del calor específico como función de la temperatura (T) sigue la expresión [40–42]

$$C_v = \gamma T^2 + \beta T^3 \quad (1.1)$$

donde el término cuadrático en T es la contribución electrónica y el término cúbico es la contribución fonónica. La constante γ conocida como constante de Sommerfeld [40–42] representa una medida de la densidad de portadores de carga al nivel de Fermi. Cabe mencionar que para casos de materiales superconductores, suele añadirse un término de orden quinto, el cual es necesario para un mejor ajuste de esta ecuación a los datos experimentales [43, 44]. Estudios de la contribución electrónica al calor específico en el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) muestran la evolución de la constante de Sommerfeld (γ) en función de la concentración de Al [44]. Se encontró que γ decrece progresivamente desde $\gamma = 3.5 \pm 0.2$ mJ/mol K² [43] para MgB_2 , hasta $\gamma = 1.9 \pm 0.2$ para $\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{B}_2$ [44], indicando que los cambios de la densidad de estados a la adición de Al en el sistema, influyen de una manera

sustancial al decremento de γ [44].

De acuerdo al análisis hecho en trabajos anteriores de los cálculos de estructura de bandas del MgB₂, la adición de electrones reduce la densidad de estados al nivel de Fermi [13–15]. Utilizando el esquema de RBA, el cual consiste en un simple corrimiento del nivel de Fermi en la DOS, An y Pickett analizaron el efecto de adición de aluminio en el MgB₂ y encontraron que la densidad de estados al nivel de Fermi cae abruptamente para una concentración de Al de $x=0.25$ [14]. En ese estudio, los efectos observados experimentalmente por la adición de Al en el sistema Mg_{1-x}Al_xB₂, fueron interpretados cualitativamente como un efecto del llenado de la banda σ . Sin embargo, con la aproximación RBA no es posible hacer un análisis cuantitativo del efecto de la adición de electrones en las propiedades electrónicas del material.

En un trabajo que realizamos anteriormente para el caso de la aleación con Al, Mg_{1-x}Al_xB₂ [26], se determinaron las propiedades electrónicas del sistema (densidad de carga, DOS y estructura de bandas electrónicas) en función de la concentración de Al (x). En el caso particular de la estructura de bandas se determinó la evolución de la posición de la banda σ en función de x así como también la evolución de la superficie de Fermi asociada a esta banda [26], en donde se encontró que para una concentración de $x_c = 0.56$ la banda σ saturaba y la superficie de Fermi asociada desaparecía [26]. Mediciones experimentales posteriores de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) en Mg_{1-x}Al_xB₂ confirmaron esta predicción reportando el valor de $x_c = 0.55$ [27]. En el caso de adición de C no se han realizado aún trabajos teóricos en la dirección de entender sus propiedades electrónicas, así como sus diferencias y similitudes con el sistema de adición de Al, por lo que un estudio en este sistema sería muy importante para poder entender su fenomenología desde el punto de vista de los cambios en la estructura electrónica.

1.4 Propiedades superconductoras

A pesar de que se puede considerar al MgB₂ como un superconductor convencional (mecanismo electrón-fonón), este presenta características exóticas, tales como una fuerte anarmonicidad, una interacción electrón-fonón fuertemente anisotrópica y la existencia de dos brechas superconductoras [4,6–13]. Estas dos brechas surgen debido a que el acoplamiento electrón-fonón (e-f) en las bandas σ y bandas π es de diferentes magnitudes: alto acoplamiento e-f en las bandas σ (bidimensionales debido a la poca dispersión en k_z) y débil acoplamiento e-f en las bandas π (tridimensionales) [4,8,10].

Con respecto a sus propiedades eléctricas, el diboruro de magnesio presenta una resistividad a temperatura ambiente alrededor de $10 \mu\Omega \text{ cm}$ y justo arriba de T_c alrededor de $0.5 \mu\Omega \text{ cm}$ la cual es mucho más pequeña. Contrastando,

el Nb_3Sb presenta una resistividad de $80 \mu\Omega \text{ cm}$ a temperatura ambiente y $10 \mu\Omega \text{ cm}$ justo arriba de T_c (23 K). Además presenta una moderada anisotropía en la resistividad del estado normal, con resistividad mayor en la dirección c en comparación con la presentada en el plano basal (plano a - b), tal anisotropía ha sido experimentalmente observada [4]. Otra característica importante es la anisotropía que presenta el campo magnético crítico superior (H_{c2}). El campo crítico superior es el campo magnético máximo (a una temperatura dada) para el cual un material aún permanecerá en el estado superconductor. Los valores reportados en la literatura para el campo crítico superior varían desde 2.5 T hasta 32 T [45]. Cabe mencionar que los valores más altos reportados de H_{c2} han sido para muestras preparadas en películas delgadas (39 T). También han sido reportados valores para el campo crítico inferior (H_{c1}), los cuales van desde 25 hasta 48 mT [46]. El campo H_{c2} en el MgB_2 depende de la orientación del campo con respecto a los ejes del cristal, así la anisotropía en el campo magnético crítico se define como $H_{c2}^\perp/H_{c2}^\parallel$ y para el MgB_2 esta anisotropía, a bajas temperaturas (del orden de unidades de K) tiene el valor de 6 [4].

Como se mencionó anteriormente en este capítulo, el MgB_2 posee la T_c más alta para compuestos intermetálicos (40 K). El comportamiento de la T_c ha sido estudiado en diferentes aleaciones superconductoras a base de MgB_2 . En el caso de la aleación $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$, diferentes trabajos experimentales reportan que la T_c decrece con la concentración de Al en el material, reportando que para $x > 0.5$ el material deja de ser superconductor [5, 18, 19]. En el caso de aleaciones de $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$, los estudios experimentales muestran también un decremento gradual de la T_c en función de x , donde los rangos de estudio van desde $x \leq 0.1$ [20], hasta $x \leq 0.25$ [21–23]. Para esta aleación se encontró que la T_c decrece más rápido que en el caso de $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$. Es importante mencionar que para la aleación $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$, los datos experimentales para $T_c(x)$ reportados por diferentes grupos, difieren fuertemente en el rango de concentraciones $x \geq 0.1$ [21–23]. Cabe mencionar que estos estudios se realizaron tanto con muestras policristalinas [20, 21], como con monocristales [22, 23]. En estos trabajos reportan pérdida de superconductividad para concentraciones $x > 0.30$, donde este valor crítico de x fué obtenido por extrapolación, ya que mencionan que antes de esta concentración se llega al límite de solubilidad del C en la aleación [23]. A partir de estos resultados, surgen preguntas tales como por qué en el caso de C la T_c cae más abrupto que en el caso de Al, siendo que en ambos sistemas estamos adicionando electrones. Además, experimentalmente aún no está muy bien definido el valor de x para el cual la aleación deja de ser superconductora.

Para el caso de la aleación $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$ se encuentra un comportamiento diferente de la $T_c(x)$ con respecto a los casos de adición de Al y C. Se reporta que la T_c prácticamente no cambia a medida que se va adicionando Na al material. Sin

embargo, encuentran que el ancho medio de la transición al estado superconductor dado por las curvas que obtienen de susceptibilidad magnética en función de la temperatura si cambia con el contenido de Na [24]. En contraste, para el MgB_{2-x}Be_x se ha reportado que la T_c cae a medida que x aumenta, indicando que para $x > 0.6$ el sistema dejaría de ser superconductor [25].

Desde el punto de vista teórico, la pérdida de superconductividad en las aleaciones se ha intentado explicar de dos maneras principalmente. Una de ellas explica que la razón principal en esta reducción es un efecto neto del llenado de la banda σ en la estructura de bandas [26]. La otra mantiene que además de los efectos del llenado de la banda σ , la dispersión por el desorden o impurezas también contribuye de manera importante en la reducción de la $T_c(x)$ [10]. Debido a esto, nuestro trabajo ayudará a aclarar tal situación, ya que analizando el caso de Mg_{1-x}Al_xB₂ puede indicar cual hipótesis es la correcta, ya que aunque el desorden no se da en los planos de B del material (planos importantes para la superconductividad), resultados previos muestran de manera clara que en este sistema la principal razón de la pérdida de superconductividad es el llenado de la banda σ [26]. Por ello el sistema clave es MgB_{2-x}C_x, ya que en este sistema se puede tener ambos efectos, el llenado de la banda σ y el desorden en los planos de B vía la sustitución con C, con lo cual se podrá determinar cual de los efectos es más influyente en la pérdida de superconductividad en las aleaciones basadas en MgB₂, ya que en el caso de encontrarse la misma correlación entre el área de la superficie de Fermi asociada a la banda σ y la $T_c(x)$ que se encontró en el Mg_{1-x}Al_xB₂, podría concluirse que la hipótesis del llenado de la banda σ es la correcta y que el desorden no juega un papel importante en la pérdida de superconductividad en estos sistemas.

Capítulo 2

Teoría del funcional de la densidad

2.1 Introducción

Existen varios métodos llamados de primeros principios para poder determinar el estado base de sistemas de muchos cuerpos, tal y como se representan los problemas en estado sólido, y en general de los materiales, desde el punto de vista teórico. Estos métodos o aproximaciones son clasificados en tres grupos principales: el primero es la Aproximación de Hartree-Fock, la cual descansa sobre una rigurosa aproximación que consiste en considerar a la nube electrónica como un problema de un electrón. La segunda está basada en la Teoría del Funcional de la Densidad, la cual ofrece una metodología exacta sobre el problema de muchos cuerpos, pero que sólo puede ser resuelto haciendo aproximaciones. El tercer método ofrece un enfoque un poco diferente, utilizando técnicas de física estadística tales como métodos cuánticos de Monte Carlo. En esta tesis se utiliza un método del segundo tipo, es decir, la Teoría del Funcional de la Densidad para poder modelar y estudiar el material en cuestión.

Una descripción teórica de las propiedades electrónicas de un sistema específico no es nada sencillo ya que se trata, como comentamos antes, de un problema de muchos cuerpos. Para ello se tiene que comenzar con la expresión independiente del tiempo de la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

asumiendo la aproximación Born-Oppenheimer, la cual considera que los núcleos son mucho mas pesados y se mueven mas lentamente que los electrones, entonces se puede despreciar su movimiento tomándolos como estáticos y por tanto sólo

considerar el movimiento de los electrones. En esta ecuación \mathbf{r}_i es la posición del i -ésimo electrón, N es el número total de electrones, V_{ext} es el potencial externo en el cual los electrones se mueven (el cual corresponde al potencial generado por los núcleos) y E es la energía total electrónica. Los primeros dos términos del hamiltoniano en la ec. (2.1) corresponden a la energía cinética y al potencial externo, respectivamente. Ahora, si resolviéramos la ecuación anterior sólo con los términos del hamiltoniano mencionados hasta aquí, hallaríamos la energía debida a la interacción de los electrones con los núcleos, pero faltaría incluir en el hamiltoniano la parte que corresponde a la interacción entre los electrones (interacción Coulómbica), la cual viene dada por el tercer término de la ec. (2.1). Como se puede apreciar aunque esta ecuación no considere la naturaleza del espín para simplificarla, aún así es muy complicado resolverla para casos generales. Esto se debe a que la función de onda, Ψ depende de $3N$ coordenadas de posición, además debido al término de interacción electrón-electrón, no es posible simplificar la ecuación a una serie de ecuaciones de dimensiones más reducidas. Sin embargo, sabemos que muchas de las propiedades de un material, u observables experimentales, dependen solamente de la densidad electrónica, la cual está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.2)$$

Por lo tanto, calculando Ψ se está obteniendo más información de la que es realmente necesaria en cualquier aplicación práctica. Además, el costo en tiempo de cómputo se incrementa de manera sustancial e importante, por lo que sería conveniente evitar calcular la información extra, la cual no es utilizable y que está contenida en la función Ψ . Un primer paso a fin de obtener un sistema en el cual no se utilicen las funciones de onda directamente fue la aproximación propuesta en la teoría de Thomas-Fermi [47]. Esta teoría, que por construcción es aproximada, se enfoca en calcular todas las propiedades de interés a partir de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

Mientras que hubo intentos donde se desarrollaron maneras aproximadas de calcular la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ o la función de onda Ψ [48, 49], Hohenberg y Kohn [28] probaron de una manera simple y elegante, basados en el cálculo variacional, que la densidad del estado base determina cualquier propiedad del estado base, o dicho de otra forma, cualquier propiedad del estado base está determinada por $\rho(\mathbf{r})$, es decir, es un funcional de $\rho(\mathbf{r})$. Lo anterior constituye el Teorema de Hohenberg y Kohn [28].

Recordando que la energía E en la ec. (2.1), es una propiedad del estado base y de acuerdo al Teorema de Hohenberg-Kohn mencionado anteriormente, E es un funcional de la densidad electrónica, esto es

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.3)$$

y el número total de electrones N es un funcional particular de $\rho(\mathbf{r})$,

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.4)$$

Hohenberg y Kohn demostraron también que cualquier función de prueba, digamos $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, que satisface la ec. (2.4) cumple con

$$E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

lo cual indica que existe un principio variacional para el funcional de energía.

La gran importancia del teorema de Hohenberg-Kohn radica en el hecho de que mostraron que no es necesario calcular la función de onda completa Ψ para los N cuerpos, sino que solo se necesita la densidad electrónica total $\rho(\mathbf{r})$ para poder obtener todas las propiedades del estado base. Sin embargo, este teorema no establece la forma explícita que deben tomar los funcionales, y hasta la fecha aún no existen funcionales generales exactos para la energía.

2.2 La ecuación de Kohn-Sham

Kohn y Sham reformularon el problema de calcular la energía total E del estado base como un funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, de tal manera que en lugar de resolver el problema de N electrones interactuantes, se resuelve un conjunto de N ecuaciones de Schrödinger independientes para partículas individuales.

Kohn y Sham [29] propusieron que cada electrón se mueve independientemente de los otros electrones en presencia de un potencial efectivo el cual representa todas las interacciones con los demás electrones. También propusieron la inclusión de un nuevo término en el hamiltoniano, el cual toma en cuenta la interacción de intercambio-correlación (xc) con el hueco de carga que a cada electrón se le asocia. La parte de intercambio es consecuencia del principio de exclusión de Pauli, mientras que la de correlación proviene de la relación que existe entre el electrón y el hueco que se le asocia a éste cuando está en movimiento. Kohn y Sham demostraron que el funcional de la energía del estado base se puede escribir como

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_{\text{C}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \xi_{\text{xc}}[\rho], \quad (2.6)$$

donde $T[\rho]$ es la energía cinética del sistema, considerada como una propiedad del estado base y por tanto expresada como un funcional de la densidad electrónica. El segundo término es la energía relacionada con el potencial externo debido a los núcleos, la cual es fácilmente expresada como un funcional de $\rho(\mathbf{r})$. El siguiente

término representa la energía electrostática (clásica) de Coulomb en términos de la densidad electrónica:

$$\frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \int V_C(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.7)$$

El último término $\xi_{xc}[\rho]$ en la ec. (2.6) es en el que se incluyen todas las interacciones que no se encuentren en los demás términos, y se le conoce con el nombre de funcional de la energía de intercambio-correlación. Se le llama así debido a que incluye los efectos del intercambio de un electrón por otro debido al principio de exclusión de Pauli y el efecto de la correlación que existe entre un electrón y un hueco de carga asociado a éste.

La ec. (2.6) se resuelve aplicando el principio variacional expresado en la ec. (2.5), incluyendo además la restricción dada por la ec. (2.4) vía un multiplicador de Lagrange [29], la cual se expresa como

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[E - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) - N \right) \right] = 0, \quad (2.8)$$

conduciendo a la ecuación de Euler-Lagrange [29]

$$\frac{\delta T}{\delta\rho} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta\xi_{xc}}{\delta\rho} = \mu \quad (2.9)$$

donde el multiplicador de Lagrange μ corresponde al potencial químico del gas de electrones.

En el siguiente paso, Kohn y Sham compararon el resultado anterior con el obtenido de un sistema de N partículas no interactuantes (fermiones) moviéndose en un potencial externo (V_{eff}) construido de tal manera que la densidad electrónica total de este nuevo sistema sea la misma que la del sistema real. Considerando lo anterior, la ecuación equivalente a la ec. (2.9) es entonces

$$\frac{\delta\tilde{T}}{\delta\rho} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.10)$$

en donde se ha introducido la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes \tilde{T} , las cuales llamaré en adelante como cuasi-partículas, para poder diferenciarlas de las partículas del sistema real. Entonces, V_{eff} viene dado como

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta\xi_{xc}}{\delta\rho} + \left(\frac{\delta T}{\delta\rho} - \frac{\delta\tilde{T}}{\delta\rho} \right) \\ &\equiv V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde se ha introducido el potencial de intercambio-correlación $V_{xc}(\mathbf{r})$

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \xi_{\text{xc}}}{\delta \rho} + \left(\frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta \tilde{T}}{\delta \rho} \right). \quad (2.12)$$

La ventaja de introducir el concepto de cuasi-partículas es de que para este sistema sí podemos resolver la ecuación de Schrödinger, separándola en N ecuaciones de partículas independientes, las cuales son las ecuaciones de los orbitales de Kohn-Sham en su forma canónica

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

donde $\psi_i(\mathbf{r})$ y ε_i corresponden a la función de onda (la cual llamaré orbital de aquí en adelante) y al autovalor de energía para la i -ésima cuasi-partícula, respectivamente. Además, la densidad electrónica se encuentra dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.14)$$

Como se había mencionado antes, esta densidad electrónica es igual a la densidad del sistema real, pero los orbitales ψ_i y las energías ε_i no corresponden a los electrones propiamente.

En la práctica, la densidad de carga del estado base se determina a través de un proceso de autoconsistencia, por medio de métodos iterativos, los cuales comienzan tomando una densidad electrónica de inicio, la cual usualmente corresponde a la superposición de la densidad de los átomos constituyentes aislados. A partir de esta densidad de inicio se construye el potencial V_{eff} , el cual empleamos en la ec. (2.13) para poder hallar los orbitales ψ_i , con los cuales hallamos, utilizando la ec. (2.14), una nueva densidad electrónica. Este proceso se repite y se detendrá cuando la densidad de inicio y final sean similares, dentro de algún criterio de convergencia, con lo que obtendremos una buena aproximación al sistema real por medio del sistema de cuasi-partículas.

Aunque la densidad electrónica sea igual para ambos sistemas, el real y el de cuasi-partículas, los valores de energía no lo son. La energía total del sistema de cuasi-partículas es básicamente la suma de las energías ε_i de los orbitales ocupados; a diferencia de la energía del sistema real, la cual viene dada por

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle + \int \rho(\mathbf{r}) \left[V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_{\text{C}}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho]. \quad (2.15)$$

Utilizando las ecuaciones (2.11) y (2.13) se puede expresar la energía total de la ec. (2.15) de la siguiente manera

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) \left[V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_{\text{C}}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (2.16)$$

en donde se ha definido $E_{\text{xc}} = \xi_{\text{xc}} + (T - \tilde{T})$. Lo anterior indica que la suma de energías de las partículas individuales se encuentra modificada por la contribución debida a la interacción electrón-electrón.

De esta manera, las ecuaciones de Kohn-Sham ofrecen una solución exacta al problema de un sistema de electrones interactuantes, aunque no provea una forma funcional para la energía de intercambio-correlación, como lo hace para los otros términos en la expresión de la energía (ver ec. (2.16)). Por ello se utilizan diferentes aproximaciones para poder determinar la energía de intercambio-correlación (E_{xc}). En esta tesis se utiliza la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) [50], la cual expresa la energía de intercambio-correlación de la siguiente manera

$$E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.17)$$

en donde $\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ es la densidad de energía de intercambio-correlación, la cual depende tanto de la densidad local de carga $\rho(\mathbf{r})$, como de la variación de la misma alrededor de \mathbf{r} . Cálculos basados en esta aproximación han sido reportados para una amplia variedad de materiales y con diferentes parametrizaciones [51], aquí se utilizó la conocida como GGA-PBE96 propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof en 1996 [50].

2.3 El método LAPW

Como se había mencionado antes, las ecuaciones de Kohn-Sham no pueden ser resueltas de manera exacta, por lo que se requiere de aproximaciones. La gran mayoría de los métodos de que disponemos para resolver tales ecuaciones en la Teoría del Funcional de la Densidad considera la expansión de las autofunciones ψ_i en alguna base. El método que se utilizó en esta tesis es el de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW), en este método el potencial se divide en dos regiones. La primera de estas regiones corresponde a la zona más cercana al átomo, donde el potencial es similar al del átomo aislado, el cual es aproximadamente esférico. La segunda región es la que se encuentra entre los átomos, o zona intersticial, en la cual tanto el potencial como los orbitales varían suavemente. De acuerdo a la explicación anterior, el espacio es dividido en dos regiones con bases diferentes para la expansión: soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger y armónicos esféricos dentro de las esferas centradas en los átomos (región II en la fig. 2.1) y ondas planas en la región intersticial (región I en la fig. 2.1). Además, se incluye la condición de que las funciones base y sus derivadas sean continuas

en la frontera entre las dos regiones, a través del ajuste de una función radial a un valor de energía fija E_l , mas sus derivadas con respecto a E_l , como se aprecia en la figura 2.1.

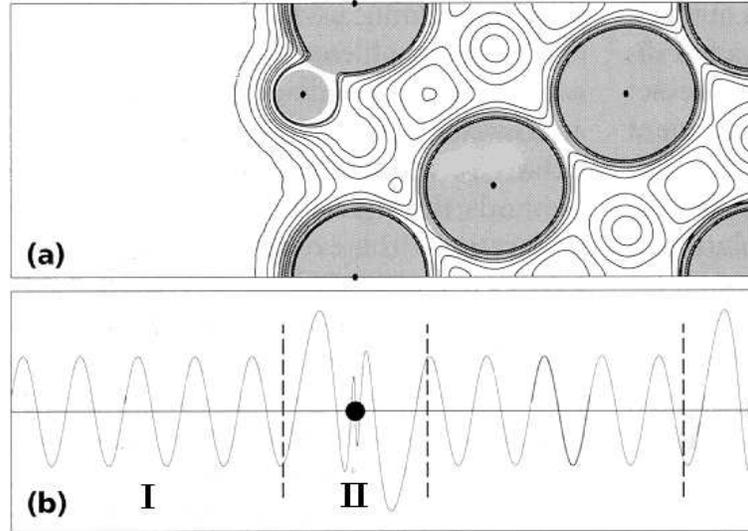


Figura 2.1: Regiones en las que se divide al sólido en el método LAPW. En (a) tenemos un esquema donde se muestra la división de estas zonas en un mapa de densidad de carga. En (b) tenemos la división representada en términos de funciones: I-ondas planas y II-orbitales atómicos.

En el método LAPW las funciones base vienen dadas de la siguiente manera

$$\phi_{k_n} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} & \text{fuera de la esfera} \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \text{dentro de la esfera} \end{cases} \quad (2.18)$$

donde $u_l(r, E_l)$ es la solución radial de la ecuación de Kohn-Sham para una energía fija E_l y $\dot{u}_l(r, E_l)$ es la derivada respecto a esa misma energía. Los coeficientes A_{lm} y B_{lm} son funciones de \mathbf{k}_n los cuales están determinados por la continuidad en la frontera. Para la zona intersticial la expansión se realiza en términos de ondas planas con $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$, donde \mathbf{K}_n son los vectores de la red recíproca y \mathbf{k} es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin.

Las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham son expandidas en esta base mixta de ondas planas y armónicos esféricos de acuerdo al método variacional lineal, donde las ψ_k se expresan como una combinación lineal de los ϕ_{k_n} , esto es

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_{k_n}. \quad (2.19)$$

En esta forma general, el método LAPW expande el potencial de la siguiente manera

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K(r)e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} & \text{fuera de la esfera} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & \text{dentro de la esfera} \end{cases} \quad (2.20)$$

Cuando los coeficientes del potencial se determinan de manera autoconsistente, sin hacer aproximaciones en la forma del potencial, se tendrían cálculos con potencial completo (FP, por sus siglas en inglés), por lo que a este método o procedimiento en su conjunto se le llama LAPW con potencial completo (FP-LAPW).

2.4 La Aproximación del Cristal Virtual

Para poder simular la aleaciones $\text{Mg}_{1-x}(\text{Al,Na})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{C,Be})_x$ en las cuales se sustituye gradualmente Mg(B) por Al o Na (C o Be), utilizaremos la Aproximación del Cristal Virtual (VCA). Esta aproximación simula la sustitución de un elemento constitutivo del compuesto, por otro con el cual queremos contaminar al material original o de partida, por medio de átomos virtuales con carga fraccionaria. En general esta aproximación da buenos resultados cuando los elementos que estamos manipulando son vecinos próximos en la tabla periódica, ya que en este caso se estaría trabajando con átomos similares electrónicamente hablando. Por ejemplo, consideremos que tenemos el material AC y queremos contaminarlo con una cantidad x del elemento B (en el sitio de A). Al hacer la sustitución parcial nuestro material quedaría con la siguiente configuración: $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$, en donde A y B deben ser vecinos próximos en la tabla periódica para que nuestra aproximación sea válida. En esta tesis se estudian al $\text{Mg}_{1-x}(\text{Al,Na})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{C,Be})_x$, como podemos ver de la primera aleación, Al($Z = 13$) y Na($Z = 11$) son vecinos de Mg($Z = 12$) en la tabla periódica, así mismo con C($Z = 6$) y Be($Z = 4$) respecto al B($Z = 5$), en el caso de la segunda aleación. El Al(Na) tiene solamente un electrón más (menos) que Mg, y C(Be) de igual forma pero respecto al B. Por lo tanto, en estos casos se puede aplicar la Aproximación del Cristal Virtual y esperar que los resultados que arroje esta aproximación no estén muy apartados de la configuración real. La forma en que funciona esta aproximación, una vez cumplida la condición mencionada antes, es simulando un pseudoátomo que provea las mismas condiciones de nube electrónica (y de potencial) en el material que las que estarían presentes en la aleación real. En el sistema real $\text{Mg}_{1-x}(\text{Al,Na})_x\text{B}_2$ se tiene una sustitución aleatoria de átomos de Mg por Al(Na) en los sitios de Mg en la red, de la misma manera con C(Be) en los sitios de B, mientras que en el VCA se tiene una configuración electrónica equivalente, para ello, en las posiciones de los átomos de Mg, ubicamos un pseudoátomo con carga fraccionaria $Z = 12 + x$, donde x representa la fracción de Al o Na en el compuesto [31–34].

2.5 Detalles del cálculo numérico

El cálculo de energía total se llevó a cabo empleando el código computacional WIEN2k [35]. Este código implementa el método FP-LAPW [30] para determinar las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham. Para esta tesis se utilizó la Aproximación del Gradiente Generalizado versión PBE96 (GGA-PBE96) [50]. Para poder lograr buena convergencia en carga y energía se necesitan controlar algunos parámetros numéricos, tales como la energía de corte, dada por $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$ donde R_{mt} es el radio de la esfera que se va a considerar para la zona que encierra al átomo en donde se utilizan orbitales atómicos y K_{max} es el límite de corte para la región de ondas planas. El valor utilizado para este estudio fue de $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}} = 9$. El cálculo se realizó de manera autoconsistente, con un criterio de convergencia dado por la energía total, el cual consistió en que la diferencia entre el valor de entrada y el de salida de la energía total fuera menor a 10^{-5} Ry. Dentro de las esferas se utilizó una expansión en armónicos esféricos de hasta $l = 10$. Otro de los parámetros numéricos de importancia es el de número de puntos k en la primera zona de Brillouin (PZB), los cuales determinan que tan fino será el enrejado para la integración numérica en la irreducible de la primera zona de Brillouin. Con lo anterior se puede pensar que a mayor cantidad de puntos k mejor será el resultado arrojado por el código, y así es, aunque no infinitamente, ya que se llega a una cantidad en la cual el valor de la energía total no cambia apreciablemente al aumentar el número de puntos k . Por lo tanto, desde el punto de vista de costo computacional, es conveniente encontrar ese valor, el cual se ha determinado para la estructura del material bajo estudio (hexagonal) como de 2,197 puntos k en la PZB [51]. Este número de puntos k en la PZB, corresponde a 144 puntos en la irreducible de la primera zona de Brillouin (IPZB) de la estructura hexagonal. Otro de los parámetros importantes es el radio de la esfera, R_{mt} , el cual determina la distancia a la que se encuentra la frontera de las dos regiones mencionadas anteriormente en que se divide todo el sólido. Para este estudio se utilizó un valor de $R_{\text{mt}} = 1.8$ u.a. para el magnesio (Mg) y $R_{\text{mt}} = 1.5$ u.a. para el boro (B), en donde 1 u.a. (unidad atómica) corresponde al radio de Bohr del átomo de hidrógeno (0.521772 Å).

Capítulo 3

Resultados: propiedades estructurales y electrónicas de las aleaciones $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$

3.1 Introducción

En el presente capítulo presentamos los resultados obtenidos en la tesis vía la metodología expuesta en el capítulo anterior. En la sección 3.2 presentamos cálculos de optimización estructural para los dos diferentes esquemas de aleación bajo estudio: $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$, es decir, sustitución de Na y Al en el sitio de Mg y sustitución de Be y C en el sitio de B, utilizando como sistema de partida al compuesto MgB_2 . Cabe recordar que los casos de sustitución de Al y C corresponden a casos de adición de electrones al sistema, mientras que en los casos de sustitución de Na y Be corresponden a sustracción de electrones (adición de huecos), donde estamos utilizando como referencia al MgB_2 . Estos cálculos de optimización se realizaron para el MgB_2 ($x = 0$) y para cada concentración x en cada sistema, es decir, en Na ($x = 0.05, 0.08, 0.12, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30), Al ($x = 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.50$ y 0.60), Be ($x = 0.06, 0.10, 0.16, 0.20, 0.24, 0.26, 0.30, 0.36$ y 0.40) y C ($x = 0.06, 0.10, 0.16, 0.18, 0.20, 0.24, 0.26, 0.30, 0.36, 0.40$ y 0.5). Los resultados de estos cálculos son comparados con datos experimentales obtenidos por diferentes grupos, además se analiza el comportamiento de éstos en términos del enlace químico, a través de la densidad de carga en cada sistema de estudio. Cabe mencionar que debido a la notación que utilizamos en esta tesis para referirnos a la estequiometría en ambos esquemas, $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$, la variable x representa el mismo valor de concentración y en ambos casos también corresponde al valor absoluto de la fracción de electrones que estamos introduciendo o sustrayendo de la celda.

En este capítulo también presentamos los resultados de las propiedades electrónicas calculadas para cada sistema. En la sección 3.3 analizamos la evolución de la densidad de estados electrónicos (DOS), así como también la evolución de la densidad de estados al nivel de Fermi, $N(E_F)$, en función de la adición (sustacción) de electrones y realizamos una comparación entre ambos esquemas (sustitución en el sitio del Mg y en el sitio del B). En la sección 3.4 presentamos los resultados de la estructura de bandas, así como también la superficie de Fermi asociada a la banda σ y su evolución en función de x . Además, como sabemos que en la superficie de Fermi es en donde se ubican los estados de los portadores de carga (pares de Cooper) en el estado superconductor, calcular el área de la superficie de Fermi nos da un reflejo de la densidad de portadores en éste estado, además de que nos provee una medida cuantitativa de la variación de la superficie de Fermi asociada a la banda σ en función de la adición (sustracción) de electrones en el MgB_2 , para este análisis comparamos esta cantidad entre los sistemas de estudio. Finalmente, en la sección 3.5 realizamos una comparación entre los datos experimentales de $T_c(x)$ disponibles en la literatura y el área de la superficie de Fermi con el interés de relacionar las propiedades electrónicas con las propiedades superconductoras en los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$.

3.2 Parámetros estructurales y evolución de la densidad de carga

Para cada concentración se optimizaron los parámetros de red (a y c) de los cuatro diferentes sistemas, es decir, sustitución de Na, Al, Be y C. Estos resultados fueron obtenidos vía minimización de la energía total en función de la razón c/a y el volumen V de la celda, ya que estamos trabajando con celdas en geometría hexagonal. En la figura 3.1 presentamos las energías que corresponden al estado base de cada caso, Δn_e ($|\Delta n_e| = x$), para cada sistema, $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$, donde la zona $\Delta n_e < 0$ representa adición de huecos en el sistema (Na en el sitio de Mg y Be en el sitio de B) y la zona $\Delta n_e > 0$ representa adición de electrones (Al en el sitio de Mg y C en el sitio de B), mientras que $\Delta n_e = 0$ corresponde al MgB_2 , y la escala de energía es con respecto al valor de la energía del MgB_2 ($\Delta n_e = 0$). Podemos observar de la gráfica que a medida que se adicionan electrones en cualquiera de los dos sistemas (Al o C) la energía del sistema es menor que en el caso del MgB_2 , lo cual indica que estos sistemas serán más estables, no así en el caso de adición de huecos (Na y Be, respectivamente), en donde las energías serán mayores con respecto al sistema de referencia (MgB_2), lo cual indica que estos sistemas serán menos estables, en comparación con el MgB_2 . También podemos observar que para un mismo valor de Δn_e , el cambio de energía es mayor en el caso de Al que en el caso de C, siendo por tanto más

estables los casos con sustitución de Al que con sustitución de C. Este resultado puede ayudar a explicar porqué experimentalmente es más fácil obtener muestras de $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ que de $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$. Más aún, utilizando el mismo argumento podríamos predecir que sería más factible obtener muestras de aleaciones con Be, que en el caso de sustitución de Na, ya que la energía es mucho mayor en el caso de Na que en el caso de Be para un mismo valor de Δn_e .

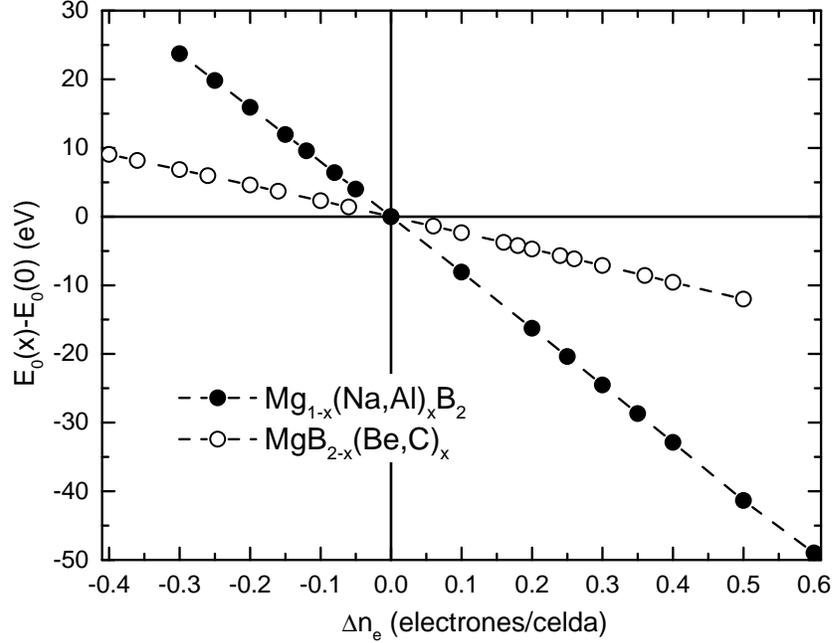


Figura 3.1: Energías del estado base para los sistemas $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$, en función del cambio de número de electrones en la celda (Δn_e). Las energías están referenciadas a la energía del MgB_2 ($\Delta n_e = 0$).

Utilizando los valores obtenidos de c/a y V para el equilibrio (mínimo de la energía total), y las ecuaciones siguientes podemos hallar los parámetros a y c ,

$$a = \left[\frac{4V}{\sqrt{3}(c/a)} \right]^{1/3}, \quad c = \left[\frac{4V(c/a)^2}{\sqrt{3}} \right]^{1/3}. \quad (3.1)$$

En las figuras 3.2 y 3.3 presentamos de manera gráfica el comportamiento de los parámetros de red (a y c) en función de la adición (sustracción) de electrones en la celda para apreciar mejor las tendencias existentes en cada sistema, así como también para poder observar las diferencias entre ambos sistemas, sustitución en el sitio de Mg y sustitución en el sitio del B.

En la figura 3.2 presentamos los parámetros de red (a y c) en función de la adición de electrones en la celda para $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$, recordando que para este

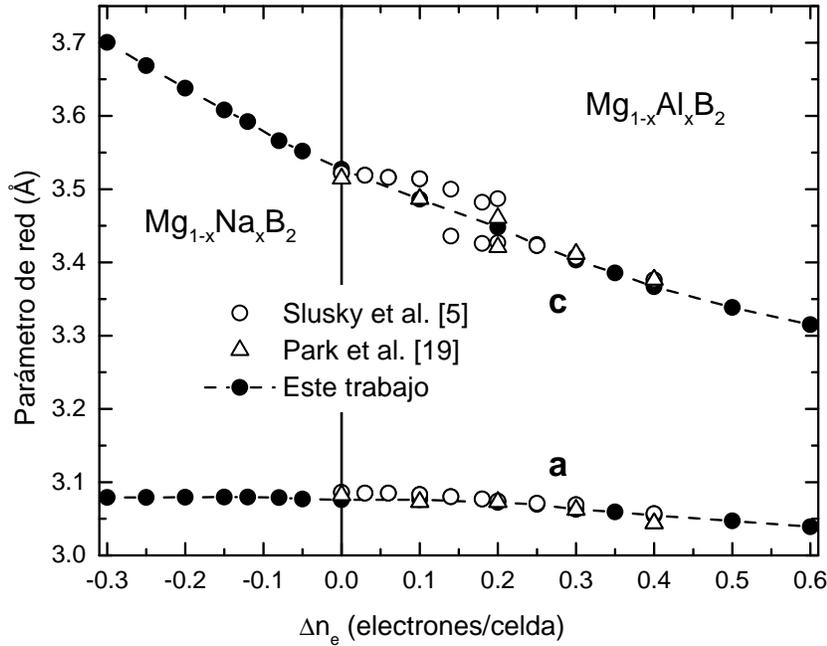


Figura 3.2: Parámetros de red a y c calculados para el sistema $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ en función de $\Delta n_e(x)$, así como comparación con datos experimentales [5,19] (símbolos abiertos).

caso, la zona $\Delta n_e < 0$ representa al sistema con sustitución de Na y $\Delta n_e > 0$ corresponde al sistema con sustitución de Al, mientras que $\Delta n_e = 0$ corresponde al MgB_2 . Podemos observar que la tendencia que presenta los parámetros a y c en función de $\Delta n_e(x)$ es diferente. El parámetro c presenta una pendiente negativa mayor en comparación con el parámetro a , el cual decrece muy poco en todo el rango de estudio. En esta figura también comparamos con datos experimentales disponibles en la literatura [5, 19], donde podemos ver que existe una excelente correlación. Cabe señalar que en el rango de concentraciones de $0.1 \leq \Delta n_e \leq 0.2$ para ambos experimentos, existen dos valores reportados para el parámetro c . Este comportamiento fue asociado a la coexistencia de dos fases en esta región (una rica en Mg y otra rica en Al) [5, 19]. En la literatura se maneja el argumento de que esta segregación es altamente dependiente de la temperatura de preparación del material [4, 44].

Para el caso del sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$ realizamos un análisis similar, en la figura 3.3 presentamos los parámetros de red (a y c) como función de $\Delta n_e(x)$, donde también incluimos datos experimentales disponibles en la literatura [20–23]. Como podemos ver de la figura 3.3 el comportamiento del parámetro c es prácticamente constante en función de $\Delta n_e(x)$, no así para el parámetro a , en donde se puede ver una clara reducción conforme se va aumentando el valor de $\Delta n_e(x)$. Claramente se observa que tal comportamiento es totalmente opuesto al

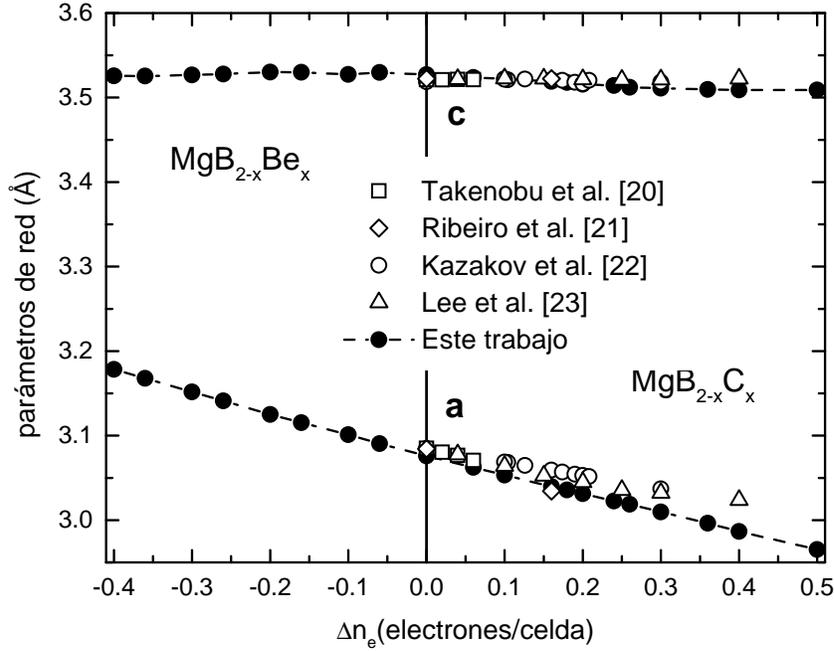


Figura 3.3: Parámetros de red a y c calculados para el sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$ en función de $\Delta n_e(x)$, así como comparación con datos experimentales [20–23] (símbolos abiertos).

presentado por los parámetros de red para el caso de $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$. Podemos observar que también en este caso, existe muy buen acuerdo entre nuestros resultados y los datos experimentales para a y c en el caso de adición de C en el MgB_2 , siendo la mayor diferencia encontrada entre los datos experimentales [23] y nuestros cálculos de aproximadamente 1% para $\Delta n_e = 0.4$.

Para realizar un análisis global del comportamiento de los parámetros de red como función de Δn_e , para sustitución tanto en el sitio de Mg como en el sitio de B, en la figura 3.4 presentamos los resultados de c/a para $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$. Podemos observar que en el caso de sustitución en el sitio de Mg (Na,Al) la razón c/a crece como función de $\Delta n_e(x)$, en contraste para el caso de sustitución en el sitio de B (Be,C), la razón c/a decrece. Para tratar de comprender este comportamiento opuesto en la relación c/a , aún en las zonas en donde para ambos sistemas se tiene adición de electrones o de huecos (sustracción de electrones), analizamos los mapas de densidad de carga para diferentes concentraciones en ambos sistemas.

En la figura 3.5 presentamos el mapa de densidad de carga para el MgB_2 en el plano (110). En este plano los iones de Mg están localizados en las esquinas, mientras que los iones de B se encuentran localizados en $(1/3, 1/2)$ y $(2/3, 1/2)$, considerando al origen como la esquina inferior izquierda de la figura. En el mapa de densidad de carga podemos apreciar el enlace σ entre los átomos de B, el cual

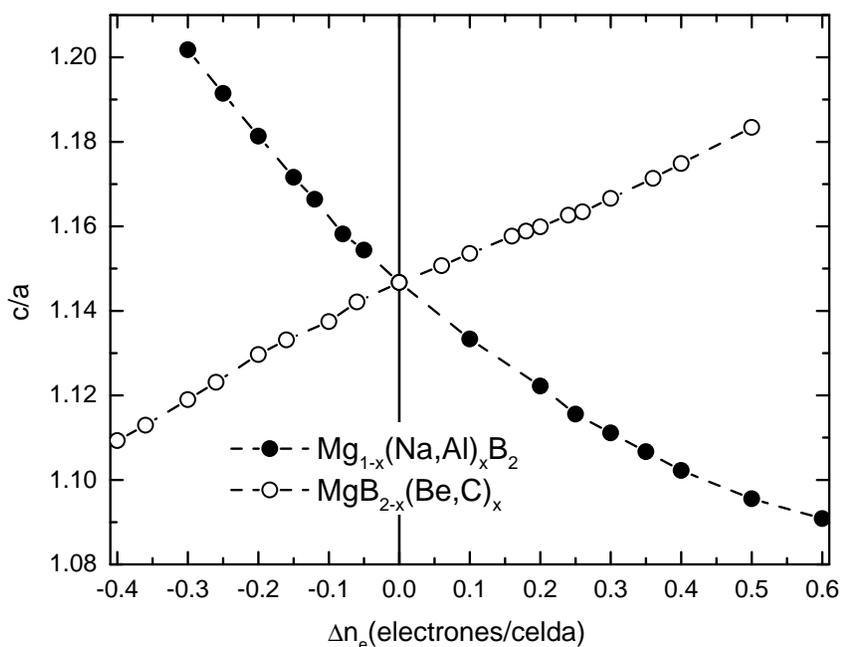


Figura 3.4: Relación c/a como función de Δn_e para $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x \text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$.

es altamente covalente y direccionado. Además, podemos observar que en menor medida, existe una fracción de densidad de carga ubicada en la zona interplanar (entre planos de Mg y planos de B), dando lugar al enlace metálico entre ellos (Mg-B).

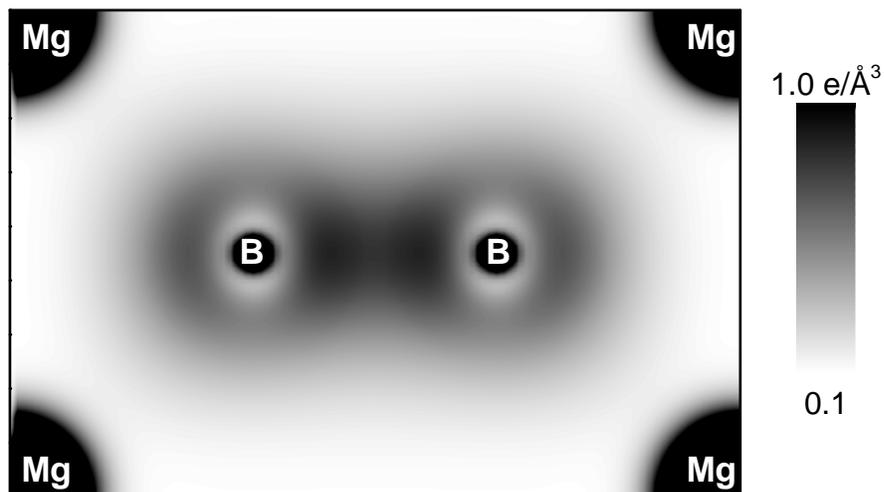


Figura 3.5: Densidad de carga electrónica para el MgB_2 en el plano (110).

3.2. Parámetros estructurales y evolución de la densidad de carga 33

Para analizar los efectos de la sustitución de los diferentes elementos (Na, Al, Be y C) sobre la densidad de carga del MgB_2 , para ambas configuraciones; sustitución de Na y Al en el sitio de Mg y de Be y C en el sitio de B, estudiamos los mapas de diferencia de densidad de carga. Este mapa se obtiene tomando la diferencia de la densidad de carga de la aleación y del MgB_2 , de esta manera podemos determinar la región en donde se ubica la carga extra que se está añadiendo (extrayendo) del sistema. En la figura 3.6 presentamos los mapas de diferencia de densidad de carga, para cada concentración de cada uno de los sistemas estudiados: $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$ (figura 3.6.a), $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ (figura 3.6.b), $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$ (figura 3.6.c) y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ (figura 3.6.d). Solamente presentamos una concentración por elemento aleante para efectos comparativos y facilitar el análisis.

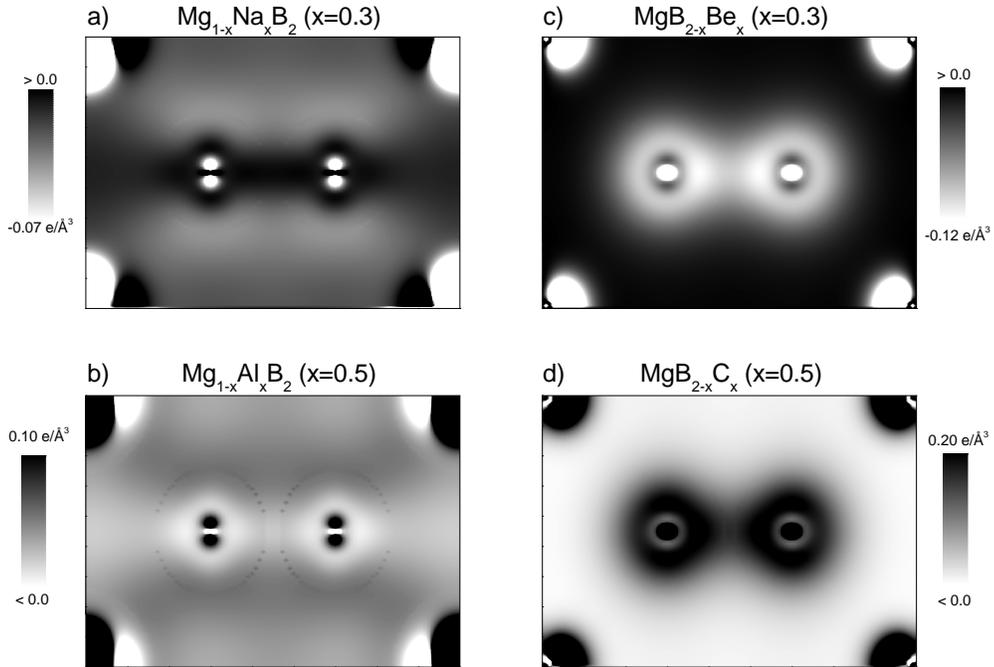


Figura 3.6: Mapas de diferencia de densidad de carga electrónica entre cada sistema bajo estudio a) $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$ ($x=0.3$), b) $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ ($x=0.5$), c) $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$ ($x=0.3$) y d) $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ ($x=0.5$), y el MgB_2 .

En el caso de sustitución de Na en el sitio de Mg (ver figura 3.6.a) podemos observar que la carga que se está extrayendo del material proviene casi totalmente de la zona interplanar (enlace π Mg-B) y solamente una fracción muy pequeña de la zona central entre boros (enlace σ B-B). Para el caso de sustitución de Al en el sitio de Mg (ver figura 3.6.b), observamos que la mayoría de la carga extra que añade el Al al sistema se distribuye en la región interplanar (enlaces π), y solo una pequeña fracción ha sido transferida al enlace σ en los planos de B. Este

comportamiento de la distribución de densidad de carga en la zona de los enlaces π con la concentración de Na y Al en el sitio de Mg es la causa del pronunciado decremento de la separación entre los planos del sistema $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y la casi imperceptible variación de la distancia entre iones de un mismo plano (parámetro a), cuando vamos desde la región de Na ($x = 0.3$) hasta la región de Al ($x = 0.6$). Tenemos entonces que la carga que se va colocando en la zona interplanar apantalla las interacciones repulsivas de los iones ubicados en los sitios de Mg y en los sitios de B, haciendo así que se atraigan, y por tanto reduciendo el parámetro c a medida que la adición de electrones $\Delta n_e(x)$ aumenta.

Para el caso de sustitución de Be en el sitio de B (figura 3.6.c), se encontró un comportamiento diferente, en este caso la mayor parte de la densidad de carga extraída proviene del enlace σ , y solamente una pequeña fracción del enlace π entre planos. Para el caso del sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$ (figura 3.6.d), podemos observar que la carga extra proveniente del C, se distribuye principalmente en la región entre boros y una fracción muy pequeña se ubica en la región interplanar. De esta manera tenemos que la principal razón por la que el parámetro a cambia de manera notable cuando vamos desde sustitución de Be ($x = 0.40$) hasta sustitución de C ($x = 0.50$), es debido a que la carga que se va adicionando se va colocando en la zona del enlace B-B (enlace σ) con lo cual ocurre un apantallamiento de los iones y por lo tanto las interacciones repulsivas se reducen, teniendo como resultado una reducción importante del parámetro a en el sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$, ya que este parámetro refleja la distancia entre iones de un mismo plano.

3.3 Evolución de la densidad de estados electrónicos

Otra propiedad electrónica analizada en este trabajo es la densidad de estados electrónicos (DOS). La evolución de la DOS calculada para el sistema $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ en función de $\Delta n_e(x)$ se presenta en la figura 3.7, en donde podemos observar que existe una reducción (ensanchamiento) del espectro para el caso de sustitución de Na (Al) por Mg. Esto se debe principalmente al aumento (reducción) del volumen de la celda conforme la concentración (x) de Na (Al) aumenta. Además, también podemos notar que la adición de huecos (electrones) al sistema desplaza el nivel de Fermi a menores (mayores) energías. Ambos efectos, tanto el cambio en el espectro de la DOS, como el desplazamiento del nivel de Fermi con la adición de huecos (electrones), contribuyen a aumentar (reducir) la densidad de estados al nivel de Fermi $N(E_F)$ en el sistema $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$.

Por otro lado, en la figura 3.8 podemos observar la evolución de la DOS para el sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$, en donde se nota básicamente el mismo efecto en el espectro de la densidad de estados y en el desplazamiento del nivel de Fermi, lo

que contribuye a una variación de la densidad de estados al nivel de Fermi en función de $\Delta n_e(x)$.

Sim embargo, para analizar con mayor detalle el efecto de la sustitución de Na/Al y Be/C en los sitios de Mg y de B respectivamente, en la DOS al nivel de Fermi, en la figura 3.9 graficamos la $N(E_F)$ en función de $\Delta n_e(x)$, recordemos que la región negativa corresponde al caso de adición de Na y Be, respectivamente para cada sistema (sitio de Mg y sitio de B). Podemos observar que la variación que sufre la $N(E_F)$ en el sistema $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ es más suave y no tan abrupta como en el sistema $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$. Este comportamiento ocurre debido a que como vimos en la sección anterior, la carga que se añade en el caso del sistema con sustitución de Al en el sitio de Mg se distribuye en la zona interplanar, en donde se ubican los enlaces π y el parámetro de red a permanece prácticamente constante. En contraste, en el sistema con sustitución de C en el sitio de B, la carga se

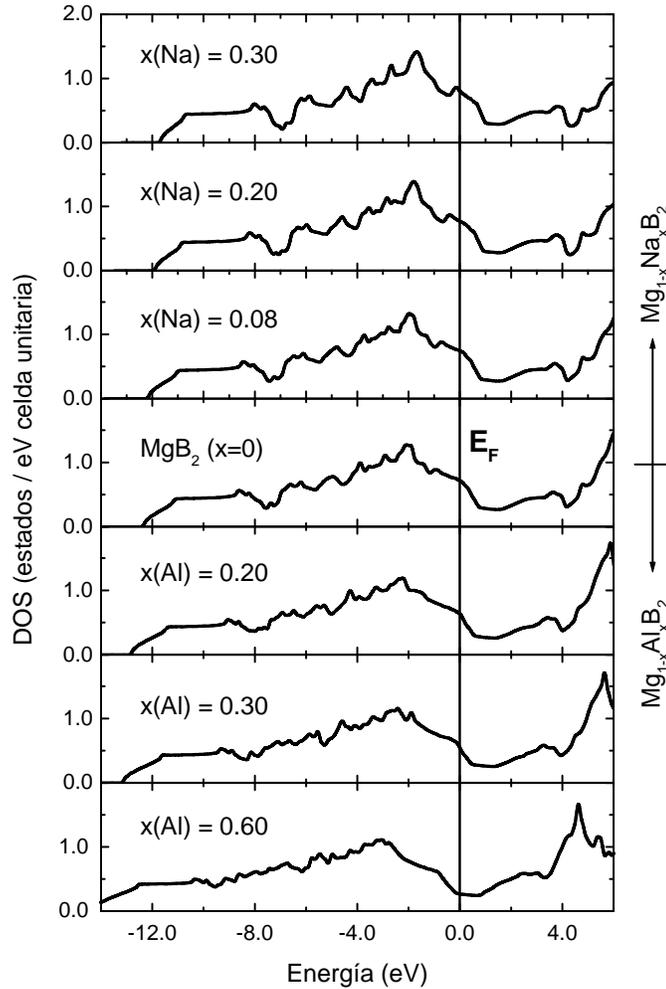


Figura 3.7: Evolución de la densidad de estados (DOS) en función de la concentración (x) de Na y Al, para el sistema $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$.

distribuye mayoritariamente en la zona B-B (enlace σ). Además, la sustitución de C por B genera que el parámetro de red a se reduzca notablemente haciendo que el ensanchamiento de la DOS en este caso sea mayor que para el caso de sustitución de Al por Mg. Por ello el efecto de sustitución de C sobre $N(E_F)$ es más fuerte que para el Al.

Estos resultados nos muestran que aunque los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ son equivalentes electrónicamente hablando, ya que en ambos casos tenemos adición de electrones al MgB_2 , el sitio en el cual ocurre tal sustitución es muy importante para las propiedades electrónicas, en este caso la densidad de estados al nivel de Fermi $N(E_F)$. Para poner en contexto este resultado, es importante mencionar que dentro del marco de la teoría BCS, la temperatura crítica superconductor está dada por; $T_c \propto \exp(-1/N(E_F)U_0)$, donde U_0 representa la interacción electrón-fonón [52]. Por lo tanto, una reducción de la $N(E_F)$ para los casos de adición

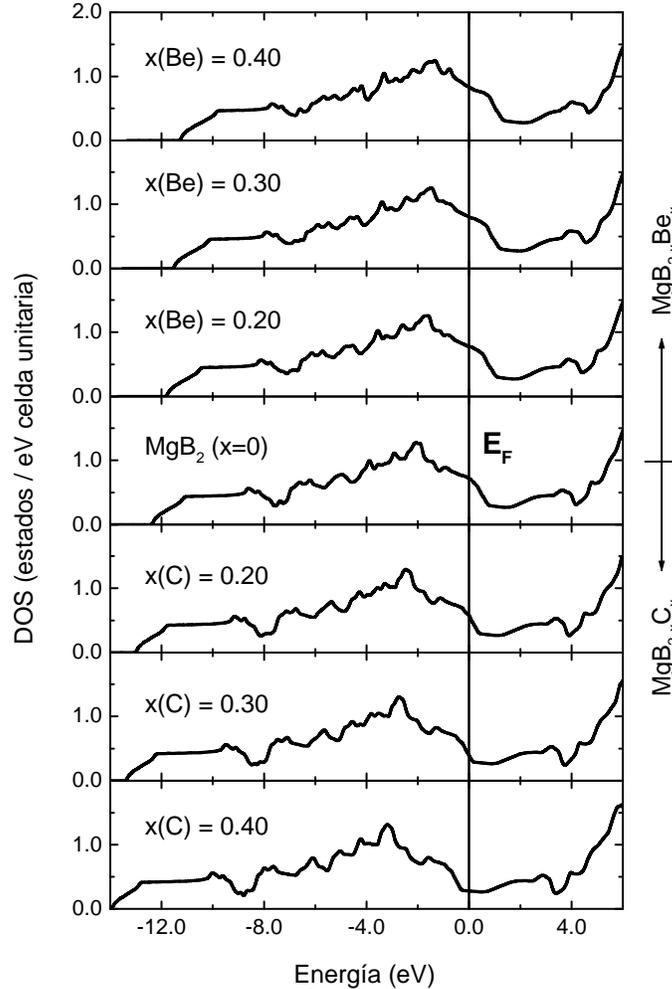


Figura 3.8: Evolución de la densidad de estados (DOS) en función de la concentración (x) de Be y C, para el sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$.

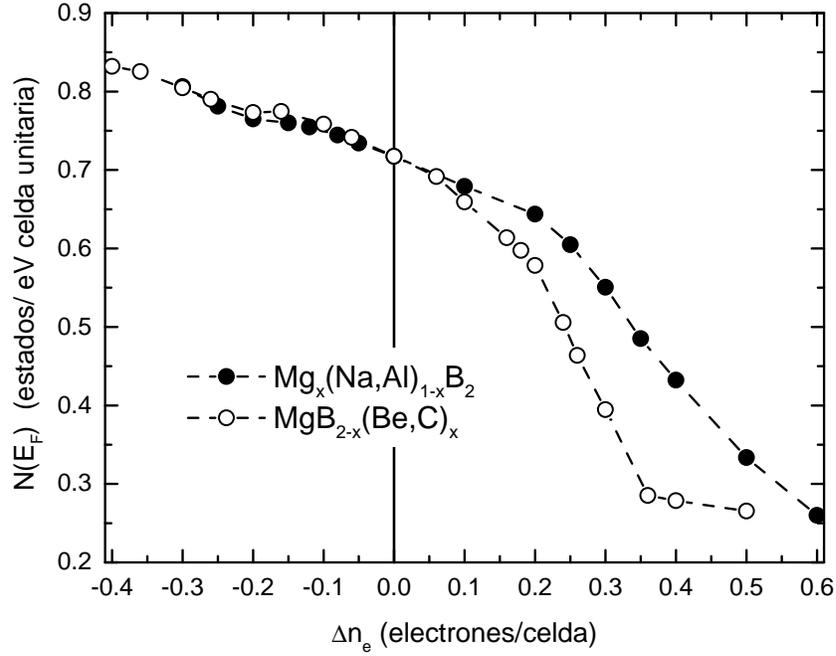


Figura 3.9: Comparativo entre ambos sistemas de la evolución de la densidad de estados al nivel de Fermi, $N(E_F)$, en función de Δn_e .

de Al y C, implica una reducción de la T_c de la aleación (ya sea con Al o con C), en acuerdo con las observaciones experimentales [5, 18–23]. Sin embargo, debido a que sigue existiendo un valor finito de la $N(E_F)$ aún a concentraciones en donde se ha reportado pérdida total de superconductividad en los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ ($x > 0.5$) [18, 19] y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ ($x > 0.3$) [22, 23], es necesario un estudio más detallado y profundo de las propiedades electrónicas de ambos sistemas. Por ello en la sección siguiente presentamos los resultados del análisis de la estructura de bandas y la superficie de Fermi para cada concentración en cada sistema (sitio de Mg y sitio de B).

3.4 Estructura de bandas y superficie de Fermi

Como se mencionó anteriormente, en esta sección presentamos los resultados de los cálculos de estructura de bandas electrónicas (a lo que llamaré bandas de aquí en adelante) para cada concentración, x , para cada sistema (sustitución en el sitio de Mg y sustitución en el sitio de B). Además, nos centramos en el estudio de la banda σ , así como también de la superficie de Fermi asociada a esta banda, ya que en trabajos previos se ha determinado la importancia de esta banda en las propiedades superconductoras del MgB_2 [11–15].

En la figura 3.10 presentamos la estructura de bandas para el MgB_2 . La

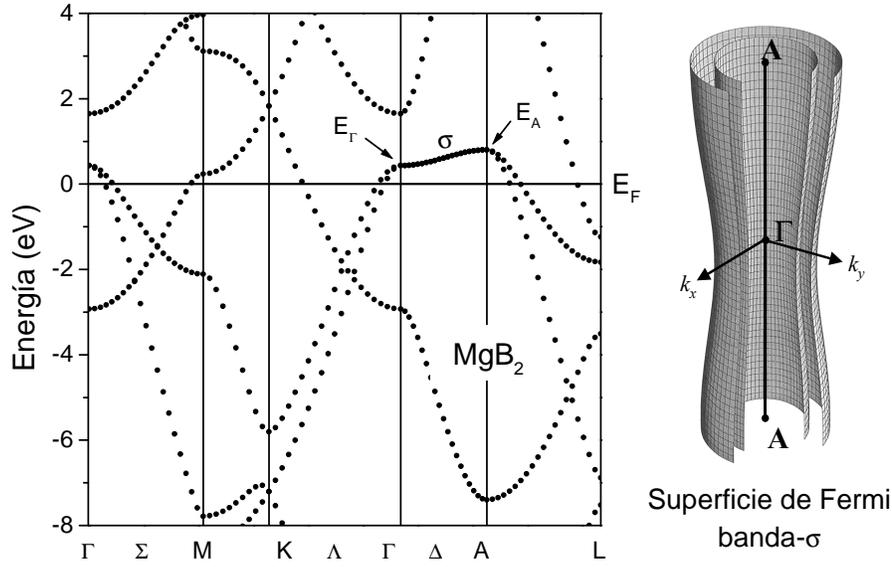


Figura 3.10: Estructura de bandas electrónicas y la superficie de Fermi asociada a la banda σ para el MgB_2 , calculada a los parámetros de red de equilibrio obtenidos en esta tesis (ver tabla 3.1).

banda σ , proveniente de los orbitales $s-p$ del B se encuentra en el camino de alta simetría $\Gamma - A$ (dirección k_z), la cual es doblemente degenerada, además de que presenta una ligera dispersión a lo largo del camino $\Gamma - A$. De la estructura de bandas observamos el carácter de huecos de la banda σ (lo cual se infiere por la concavidad de la banda), además de que posee estados desocupados por encima del nivel de Fermi, corroborando sus características metálicas. Presentamos también la superficie de Fermi asociada a la banda σ que posee la forma de dos cuas cilindros concéntricos (debido al rompimiento de la doble degeneración de la banda σ en $\Gamma - K$ y $A - L$) cuyo eje común está sobre la dirección k_z . El radio de los círculos que forman los extremos superior e inferior de la superficie corresponden a la distancia que existe entre el punto A de alta simetría en la estructura de bandas y el corte de la banda σ con el nivel de Fermi en el recorrido $A - L$. De la misma manera, el radio de la parte media de la superficie de Fermi corresponde a la distancia que existe entre el punto Γ y el corte de la banda σ con E_F , en el recorrido $\Gamma - K$.

Calculamos la estructura de bandas para cada concentración en cada sistema bajo estudio, $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$. Para un mejor análisis de los cambios en la estructura de bandas debido a la adición de elementos aleantes en el MgB_2 , nos concentraremos en la evolución de la banda σ . Para tal fin caracterizamos a la banda por medio de las energías que corresponden a la energía de la banda σ en los puntos de alta simetría Γ y A (E_Γ y E_A), medidas respecto al nivel de Fermi. Estas energías representan el fondo y el tope de la banda σ en el

recorrido $\Gamma - A$. Recordemos ahora que para cualquiera de los dos sistemas bajo estudio en esta tesis, tenemos tanto adición de electrones como de huecos, por tanto uno puede esperar que la característica más evidente sea de que el nivel de Fermi se corra a energías menores (mayores) cuando al sistema (ya sea sustitución en el sitio de Mg o de B) se le adicionen electrones (huecos), tal y como pudimos observarlo en las densidades de estados presentadas en la sección anterior. Sin embargo, este efecto también viene acompañado de otros cambios en la estructura de bandas, los cuales reflejan el ensanchamiento de la DOS al ir variando $\Delta n_e(x)$.

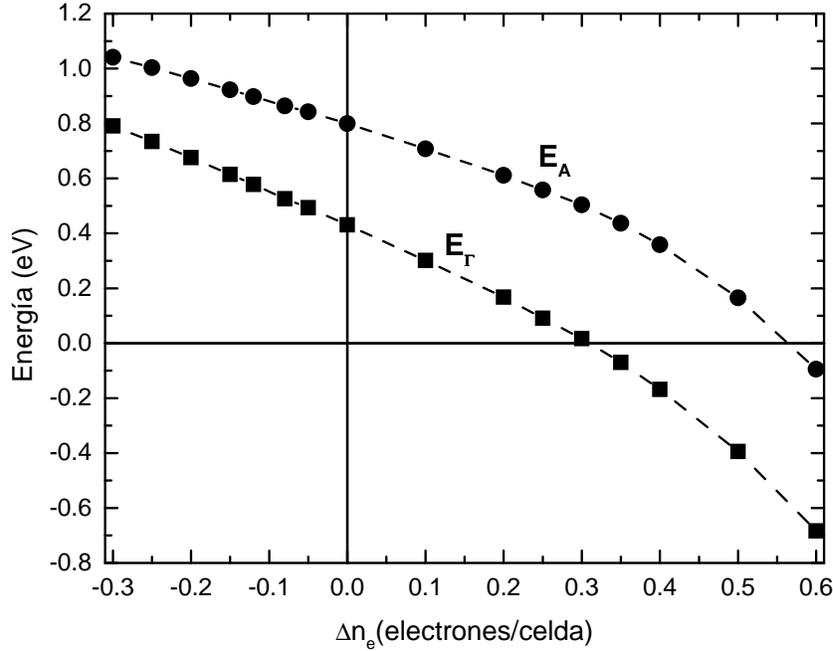


Figura 3.11: Posición de la banda σ en Γ (E_Γ) y en A (E_A) relativa al nivel de Fermi, para el sistema $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$.

En la figura 3.11, presentamos los resultados de las energías características de la banda σ (E_Γ y E_A) en función de $\Delta n_e(x)$ para el sistema $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$. Podemos observar que las energías E_Γ y E_A van decreciendo monótonamente hasta que E_Γ alcanza al valor de E_F cuando se tiene $x = 0.3$, lo cual indica que el fondo de la la banda σ coincide con el nivel de Fermi, mientras que E_A llega al valor de E_F para una concentración de $x = 0.56$, lo que nos dice que la banda σ ha sido llenada o saturada por completo. Además, podemos observar que la separación entre ellas se va haciendo cada vez mayor, lo cual indica que la dispersión de la banda σ a lo largo del recorrido $\Gamma - A$ aumenta con la concentración de electrones en la celda.

Realizando un análisis similar para el sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$, podemos observar de la figura 3.12 que en este sistema también tenemos una caída monótona de las energías E_Γ y E_A en función de $\Delta n_e(x)$, encontramos que E_Γ coincide con

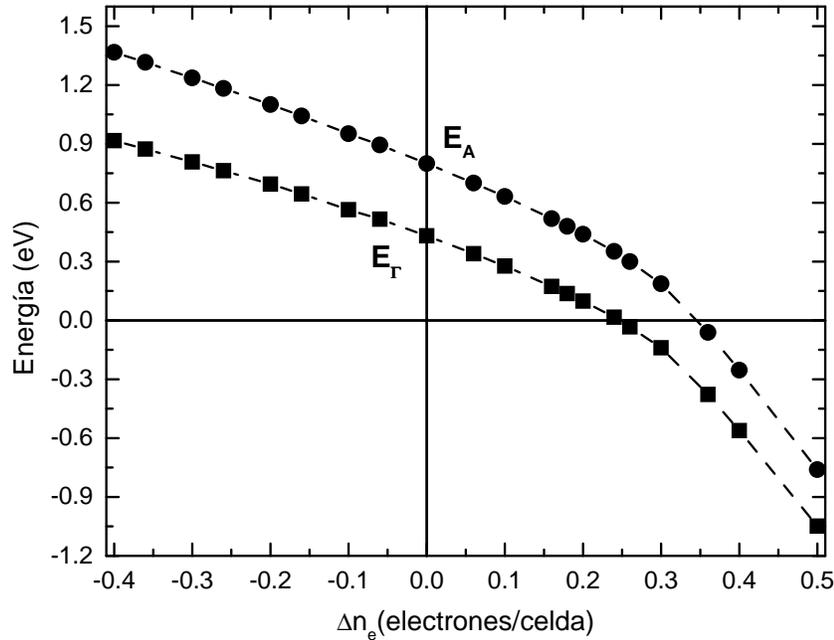


Figura 3.12: Posición de la banda σ en Γ (E_{Γ}) y en A (E_A) relativas al nivel de Fermi (E_F), para el sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$

el valor de la energía de Fermi para $x = 0.25$, mientras que la energía E_A alcanza E_F para $x = 0.35$. Como podemos ver, estos valores son menores a los correspondientes para el sistema $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$, lo cual nos indica que el efecto en las propiedades electrónicas de la sustitución de B por C es más drástico que en el caso de sustitución de Al por Mg. También se puede observar que la separación entre curvas (separación $E_{\Gamma} - E_A$) se hace cada vez más pequeña, a medida que $\Delta n_e(x)$ aumenta, lo cual nos indica que la dispersión de la banda σ se va reduciendo en este sistema, en contraste al sistema con sustitución en el sitio de Mg, en donde observamos que la dispersión va aumentando.

Para poder analizar la superficie de Fermi asociada a la banda σ , la cual refleja los cambios ocurridos en la estructura de bandas, en la figura 3.13 presentamos la evolución de dicha superficie en ambos sistemas (sustitución en el sitio de Mg y sustitución en el sitio de B) para varios valores de $\Delta n_e(x)$. En la parte superior de la figura se encuentra la evolución para el sistema $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y en la parte inferior se encuentra la del sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$. Para ambos sistemas presentamos sólo algunas concentraciones representativas desde el caso de adición de huecos (Na,Be) hasta el caso de adición de electrones (Al,C), pasando por el MgB_2 . Para el sistema de sustitución en el sitio de Mg podemos observar que si nos vamos a valores cada vez más negativos de $\Delta n_e(x)$ (adición de Na), la superficie de Fermi se va haciendo más ancha. En contraste, si observamos la región en donde $\Delta n_e(x) > 0$, podemos observar que el cuello de la superficie de Fermi

va reduciéndose cada vez más al igual que los radios de los extremos a medida que Δn_e aumenta (concentración de Al), hasta llegar a un valor de $\Delta n_e = 0.3$, en donde la parte media de la superficie de Fermi colapsa en un punto, ocurriendo una transición topológica, ya que pasa de una superficie conectada a una desconectada. Al seguir aumentando Δn_e , observamos que la superficie se hace más pequeña gradualmente, hasta que para un valor de 0.56 la superficie de Fermi asociada a la banda σ desaparece completamente. Realizando un análisis similar al sistema con sustitución en el sitio de B, observamos un comportamiento cualitativo parecido de la superficie de Fermi, donde encontramos que para $\Delta n_e = 0.25$ se presenta la transición topológica (el cuello colapsa en un punto) y para $\Delta n_e = 0.35$ la superficie desaparece completamente. Recordemos que estos valores de Δn_e (para ambos sistemas) corresponden a los valores en los cuales las energías E_Γ y E_A coinciden con E_F , por lo tanto, la supresión de la superficie de Fermi asociada a la banda σ ocurre cuando la banda de huecos (banda σ) ha sido completamente llenada. Estos cambios en la superficie de Fermi asociada a la banda σ (banda de huecos) en el camino $\Gamma - A$ estarán acompañados por varios tipos de anomalías electrónicas, incluyendo también la dinámica de la red (fonones) y propiedades de transporte [53].

Como podemos observar, el comportamiento de la evolución de las superficies de Fermi en función de Δn_e parece similar para ambos sistemas, sin embargo en

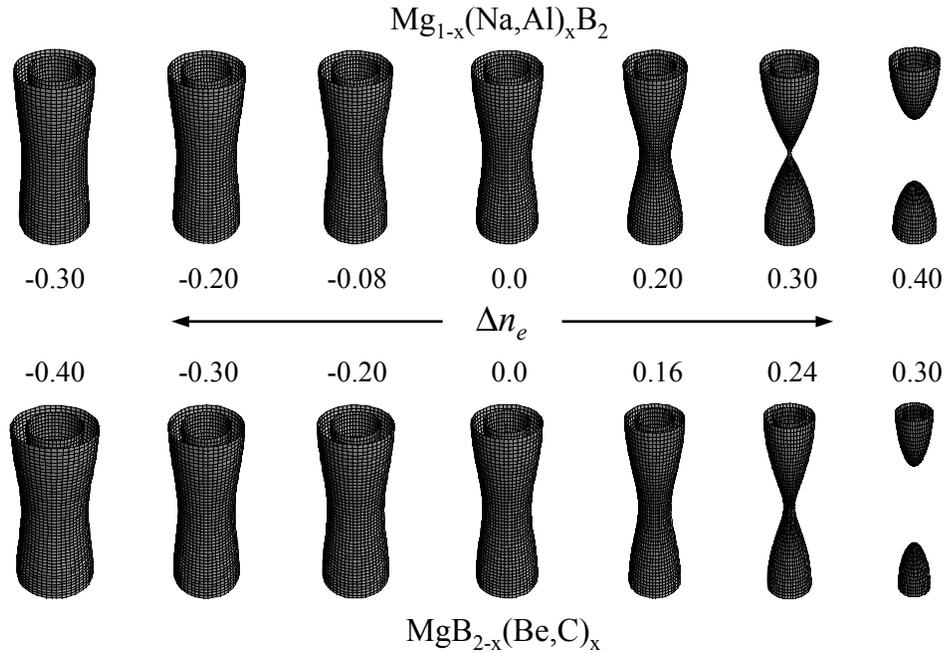


Figura 3.13: Evolución de la superficie de Fermi asociada a la banda σ para ambos sistemas $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$, para diferentes valores de Δn_e ($\Delta n_e = 0$ corresponde al MgB_2).

el caso del sistema con sustitución en el sitio de Mg las transiciones topológicas ocurren a valores mayores de x , con respecto al caso de sustitución en el sitio de B.

Para cuantificar el comportamiento de la superficie de Fermi, calculamos el área de las superficies de Fermi asociadas a la banda σ (A_{FS}) como función de $\Delta n_e(x)$ en ambos sistemas. Por otro lado, sabemos que cada punto de la superficie de Fermi representa un estado, y en el caso de un superconductor, cada uno de estos estados representa a cada uno de los electrones que participan, vía el acoplamiento electrón-fonón, en la formación de los pares de Cooper. Por tanto, calculando el área de la superficie de Fermi, que equivale a sumar el número de estados, estaremos obteniendo una medida proporcional del número de portadores de carga (pares de Cooper) participando en la superconductividad del material. Además, con el área calculada de las superficies de Fermi asociada a la banda σ (A_{FS}) en función de $\Delta n_e(x)$ podemos obtener una comparación cuantitativa entre ambos sistemas. En la figura 3.14 podemos notar que para la región de $\Delta n_e < 0$ (adición de Na y Be, respectivamente para cada sistema) el área de la superficie de Fermi aumenta conforme tendemos a valores cada vez más negativos, sin embargo no existe gran diferencia entre ambos sistemas. Mientras que para la región de $\Delta n_e > 0$ se observa que el área disminuye al incrementarse Δn_e , donde la razón de decremento es mayor para el sistema $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ que para el

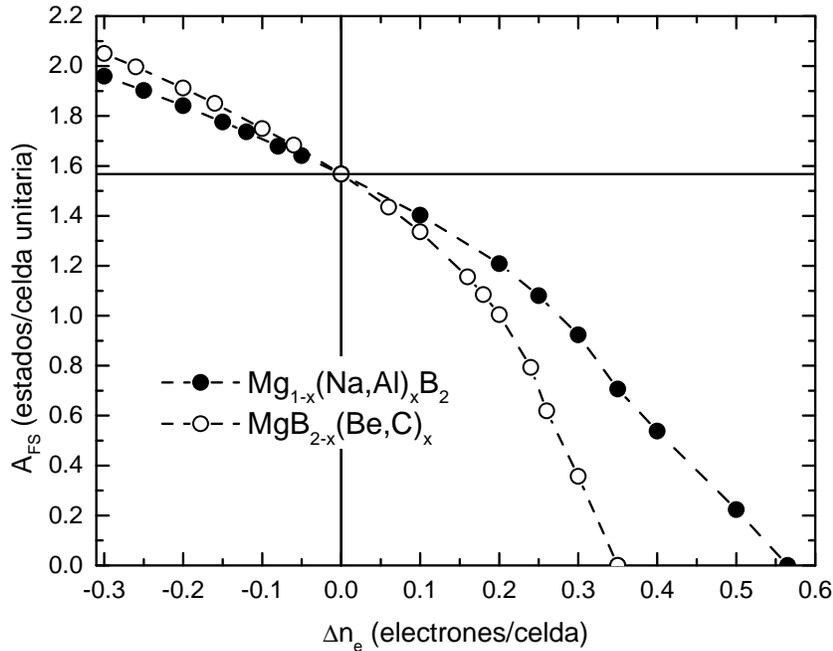


Figura 3.14: Comparación de las áreas de la superficie de Fermi asociada a la banda σ , A_{FS} , calculadas para ambos sistemas.

$\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$, llegando a cero para los valores de 0.35 y 0.56, respectivamente. Estos resultados nos muestran que la adición de electrones en el sitio de B tiene efectos más fuertes sobre la superficie de Fermi de la banda σ , que la sustitución en el sitio de Mg. Este comportamiento podemos entenderlo si consideramos que cuando realizamos sustitución de Al en el sitio de Mg, la carga extra (electrones) que aporta el Al al sistema se distribuye en la zona interplanar tal y como vimos en el análisis de los mapas de diferencia de carga (sección 3.2). Mientras que cuando tenemos sustitución de C en el sitio de B, la carga extra (electrones) que aporta el C al sistema entra mayoritariamente al enlace σ entre los átomos de B, afectando directamente la banda σ .

3.5 Escalamiento de la T_c con el área de la superficie de Fermi

Como se mencionó en el capítulo 1, estudios de espectroscopía Raman en el sistema $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ [9, 18] muestran cambios abruptos de la frecuencia del modo fonónico E_{2g} alrededor de $x = 0.5$. Además recordemos que para este sistema está reportada la pérdida de superconductividad para valores de $x > 0.5$ [5, 18, 19]. También para el caso de $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$, se reporta un decremento de la T_c en función de la concentración x de C [22, 23]. Estos cambios tanto en las propiedades vibracionales como superconductoras parecen estar fuertemente correlacionados con los cambios de la superficie de Fermi asociada a la banda σ . Para poder establecer una relación mas directa entre la evolución de la superficie de Fermi y las propiedades superconductoras de ambos sistemas, en función de $\Delta n_e(x)$, comparamos el área de la superficie de Fermi de la banda σ (A_{FS}) para cada valor de $\Delta n_e(x)$ con $T_c(x)$. En la figura 3.15.a graficamos A_{FS} normalizada al valor del MgB_2 y datos experimentales de $T_c(x)$ para diferentes valores de x del sistema $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ [18, 19], igualmente normalizados al valor de T_c para el MgB_2 reportado en cada trabajo. Podemos observar que nuestros cálculos de A_{FS} y los datos experimentales de $T_c(x)$ correlacionan muy bien, indicando una relación muy cercana entre los cambios sufridos por la superficie de Fermi asociada a la banda σ y la pérdida de superconductividad. En particular, encontramos que el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ pierde sus propiedades superconductoras para una concentración de $x(\text{Al}) = 0.56$. Dada la correlación existente, entonces podemos comentar que si se pudiera obtener la aleación $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$, se podría esperar un incremento de la T_c con respecto al sistema MgB_2 .

La comparación de $A_{FS}(x)$ y $T_c(x)$, para el sistema $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ se presenta en la figura 3.15.b, en donde comparamos $A_{FS}(x)$ normalizada con datos experimentales de $T_c(x)$ normalizados [20–23]. Nótese que incluimos dos conjuntos de datos para el caso del trabajo de Lee *et al.* [23], un conjunto corresponde a las mues-

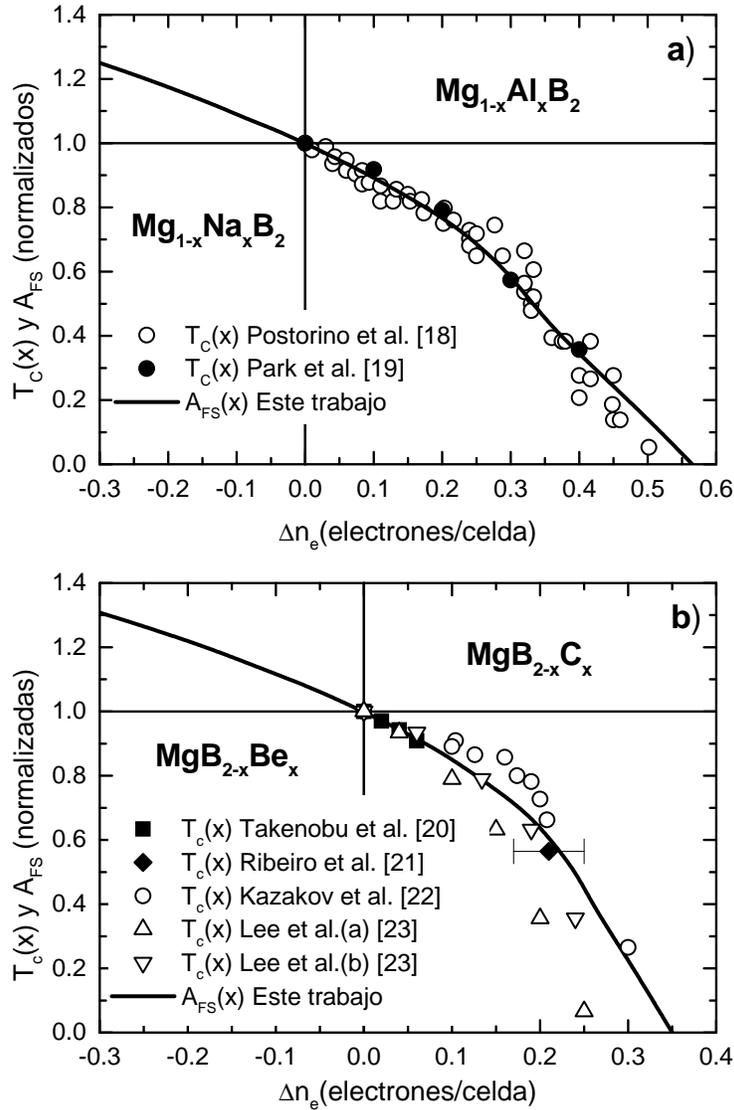


Figura 3.15: Comparación del área de la superficie de Fermi asociada a la banda σ normalizada ($A_{FS}(x)/A_{FS}(0)$) con la temperatura crítica superconductor también normalizada ($T_c(x)/T_c(0)$) para diferentes datos experimentales a) en el sistema $Mg_{1-x}Al_xB_2$ [18,19] y b) en el sistema $MgB_{2-x}C_x$ [20–23]. También se muestran nuestros cálculos para los sistemas ($\Delta n_e < 0$) a) $Mg_{1-x}Na_xB_2$ y b) $MgB_{2-x}Be_x$.

tras monocristalinas con concentraciones nominales (a) y el otro a las mismas muestras, pero cuyas concentraciones fueron determinadas mediante la técnica AES después de la obtención de las mismas (b). Podemos ver que también para $MgB_{2-x}C_x$ existe buena correlación entre $A_{FS}(x)$ y los diferentes conjuntos de datos de $T_c(x)$, observando que los datos con los cuales se tiene una mejor correlación son los obtenidos del estudio de Lee *et al.* [23] para el conjunto de datos (b) (concentraciones medidas mediante AES). Por tanto, a partir de esta cor-

relación podemos predecir que el sistema $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ dejará de ser superconductor para una concentración de C de $x = 0.35$, además de que si se diera el caso de poder obtener muestras de la aleación $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$, se esperaría un aumento en la T_c con respecto al MgB_2 de aproximadamente 25% para $x = 0.3$.

A partir de la comparación y del análisis de las propiedades electrónicas de los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$, en particular la comparación de $A_{FS}(x)$ con la $T_c(x)$, podemos concluir que la pérdida de superconductividad presentada en las aleaciones con Al y C es consecuencia directa del llenado de la banda σ .

A manera de resumen en la tabla 3.1 presentamos en la tabla 3.1 nuestros valores calculados de los parámetros de red (a y c), la razón c/a , el volumen (V) y la densidad de estados al nivel de Fermi ($N(E_F)$) para cada concentración (x), en cada uno de los sistemas estudiados.

Tabla 3.1: Parámetros de red calculados (a y c), razón c/a , volumen de la celda (V) y densidad de estados al nivel de Fermi ($N(E_F)$ en estados/eV celda unitaria) para cada concentración, para los sistemas $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na,Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be,C})_x$.

Elemento	x	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$V(\text{Å}^3)$	$N(E_F)$
Na	0.00	3.0759	3.5272	1.1467	28.9014	0.7173
	0.05	3.0769	3.5520	1.1544	29.1235	0.7343
	0.08	3.0790	3.5660	1.1582	29.2770	0.7445
	0.12	3.0797	3.5921	1.1664	29.5061	0.7548
	0.15	3.0796	3.6080	1.1716	29.6331	0.7599
	0.20	3.0794	3.6379	1.1813	29.8758	0.7651
	0.25	3.0792	3.6688	1.1915	30.1250	0.7813
	0.30	3.0792	3.7005	1.2018	30.3853	0.8063
Al	0.00	3.0759	3.5272	1.1467	28.9014	0.7173
	0.10	3.0760	3.4862	1.1333	28.5667	0.6791
	0.20	3.0723	3.4478	1.1222	28.1850	0.6438
	0.25	3.0697	3.4244	1.1156	27.9456	0.6049
	0.30	3.0628	3.4031	1.1111	27.6462	0.5505
	0.35	3.0594	3.3857	1.1067	27.4441	0.4851
	0.40	3.0545	3.3668	1.1022	27.2045	0.4322
	0.50	3.0472	3.3384	1.0956	26.8453	0.3337
Be	0.00	3.0759	3.5272	1.1467	28.9014	0.7173
	0.06	3.0906	3.5298	1.1421	29.1997	0.7416
	0.10	3.1012	3.5274	1.1374	29.3798	0.7585
	0.16	3.1152	3.5299	1.1331	29.6669	0.7747
	0.20	3.1250	3.5301	1.1296	29.8558	0.7732
	0.26	3.1412	3.5278	1.1231	30.1461	0.7901
	0.30	3.1517	3.5268	1.1190	30.3390	0.8048
	0.36	3.1678	3.5255	1.1129	30.6390	0.8254
C	0.00	3.0759	3.5272	1.1467	28.9014	0.7173
	0.06	3.0623	3.5238	1.1507	28.6180	0.6916
	0.10	3.0532	3.5221	1.1536	28.4346	0.6593
	0.16	3.0398	3.5191	1.1577	28.1605	0.6137
	0.18	3.0356	3.5179	1.1589	28.0746	0.5975
	0.20	3.0312	3.5159	1.1599	27.9767	0.5784
	0.24	3.0226	3.5142	1.1626	27.8050	0.5057
	0.26	3.0187	3.5121	1.1634	27.7173	0.4638
	0.30	3.0097	3.5111	1.1666	27.5446	0.3947
	0.36	2.9963	3.5096	1.1713	27.2866	0.2852
0.40	2.9867	3.5090	1.1749	27.1085	0.2786	
0.50	3.9651	3.5089	1.1834	26.7179	0.2653	

Conclusiones

- La diferencia de energía calculada con respecto al MgB_2 de los sistemas $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na},\text{Al})_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be},\text{C})_x$, muestra que en el caso de sustitución de Na y Be la celda es menos estable energéticamente, lo cual nos puede explicar la dificultad para obtener experimentalmente muestras de $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$.
- Los cálculos de energía total con la Aproximación del Cristal Virtual (VCA), reproducen muy bien los datos experimentales de los parámetros de red para los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ ($0 \leq x \leq 0.6$) y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$).
- El análisis de la densidad de carga electrónica muestra que una importante porción de los electrones (huecos), que entran al sistema $\text{Mg}_{1-x}(\text{Na},\text{Al})_x\text{B}_2$ vía la adición de Al (Na), se distribuyen en la región interplanar y sólo una pequeña fracción se ubica en la región entre los boros (enlace B-B). Explicando así el cambio importante que presenta el parámetro c y la pequeña variación en el parámetro a , cuando se sustituye en el sitio de Mg.
- El análisis de la densidad de carga para el sistema $\text{MgB}_{2-x}(\text{Be},\text{C})_x$ muestra que una importante porción de los electrones (huecos), que entran al sistema vía la adición de C (Be), se distribuyen en la región entre los boros (enlace B-B) y sólo una pequeña fracción se ubica en la región interplanar (enlace Mg-B). Explicando así el cambio importante que presenta el parámetro a y la imperceptible variación en el parámetro c , cuando se sustituye en el sitio de B.
- En los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$ encontramos que la superficie de Fermi (SF) asociada a la banda σ , sufre una transición topológica cuando alcanza las concentraciones de $x(\text{Al}) = 0.3$ y $x(\text{C}) = 0.25$, respectivamente. Además, la SF asociada a la banda σ desaparece por completo para las concentraciones de $x(\text{Al}) = 0.56$ y $x(\text{C}) = 0.35$, respectivamente.
- Encontramos que el área de la superficie de Fermi de la banda σ calculada $A_{FS}(x)$, correlaciona con los valores experimentales de $T_c(x)$ en los sistemas

$\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{C}_x$. Estos resultados indican que la pérdida de superconductividad observada en estas aleaciones es consecuencia directa del llenado de la banda σ .

- Predecimos una $T_c \approx 50$ K para los sistemas $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$ y $\text{MgB}_{2-x}\text{Be}_x$, para concentraciones de Na y Be de $x \approx 0.3$.

Apéndice A

En este apéndice se expone la implementación de la Aproximación del Cristal Virtual en el código WIEN2k [35]. La metodología para poder realizar la Aproximación del Cristal Virtual en el código WIEN2k [35], consiste en primero crear el caso que se quiere estudiar, para lo cual se necesita crear una carpeta con el nombre del caso de estudio, en donde en este apéndice conoceremos como **case**. Una vez hecho esto, se procede a iniciar la interfaz gráfica del código con el comando **wien**, el cual inmediatamente hará aparecer dicha interfaz, la cual se puede apreciar en la figura A.1.

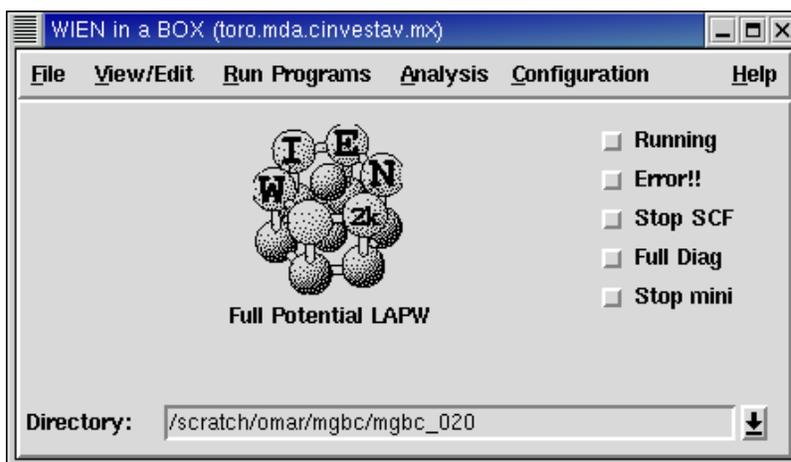


Figura A.1: Interfaz gráfica del código WIEN2k [35].

El siguiente paso es darle al código la información (estructural y química) del material que se quiere estudiar por medio del menú *Run Programs/Struct Generator*, el cual se puede observar en la figura A.2. Esta nueva ventana muestra los diferentes campos en donde se coloca la información de entrada para que el programa inicialice el caso de estudio. La interfaz (figura A.2) se puede dividir en tres zonas para un mejor entendimiento de su función.

El primer tercio corresponde a la información estructural del material, en cuanto a parámetros de red, ángulos entre vectores base y a la estructura cristalina del mismo. En la siguiente zona es donde se indica la información química del

material, es decir, donde se le informa al código de qué elementos químicos está constituido (además de su número atómico Z), así como también se le indica la información con respecto al R_{MT} y otros parámetros necesarios para la apropiada inicialización de la información estructural los cuales fueron mencionados en el capítulo 3 de esta tesis. Por último, se encuentra la zona en donde se le indica la posición de cada átomo en la celda unitaria que conforma al material de estudio. Los archivos que se generarán al utilizar ésta interfaz son **case.struct** y **case.inst**, y es en donde se ubica la información estructural y química del material o sistema bajo estudio.

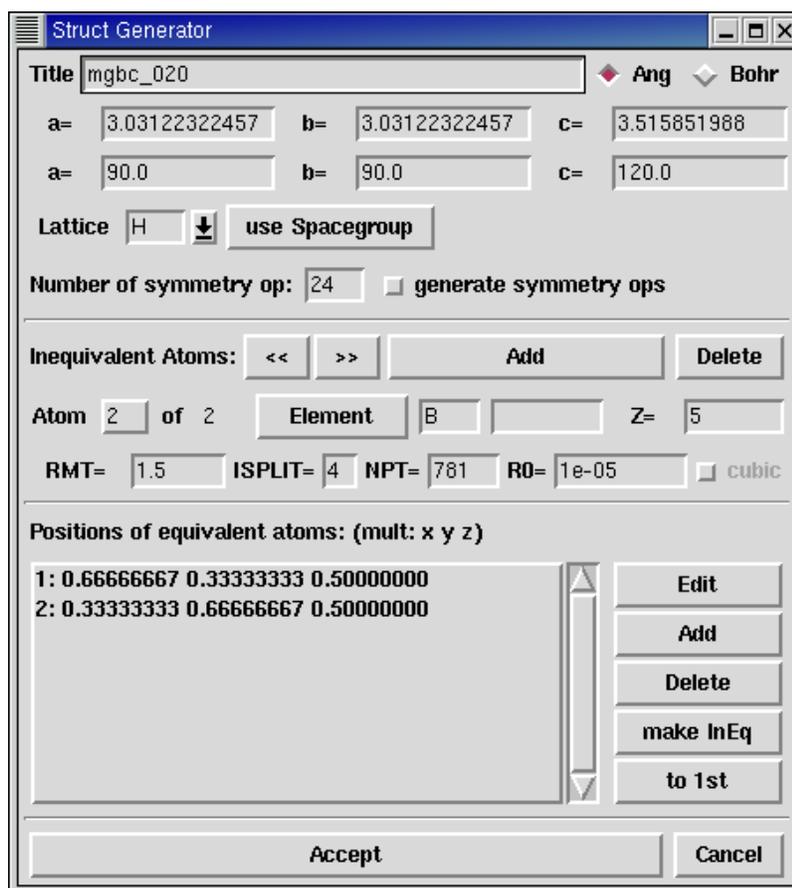


Figura A.2: Interfaz gráfica del menú *Run Programs/Struct Generator* en el código WIEN2k [35].

El siguiente paso es inicializar el cálculo con parámetros que variarán de sistema a sistema de estudio, los cuales deben ser previamente determinados para cada caso y cada material. La inicialización se realiza en el sub-menú *Run Programs/Initialize Calculation*, la cual genera una serie de archivos que son utilizados para poder comenzar con el ciclo de auto-consistencia [35]. Una vez inicializado el cálculo, se procede con la siguiente metodología para poder aplicar

VCA, la cual se encuentra expresada a grandes rasgos en un diagrama de flujo en la figura A.3.

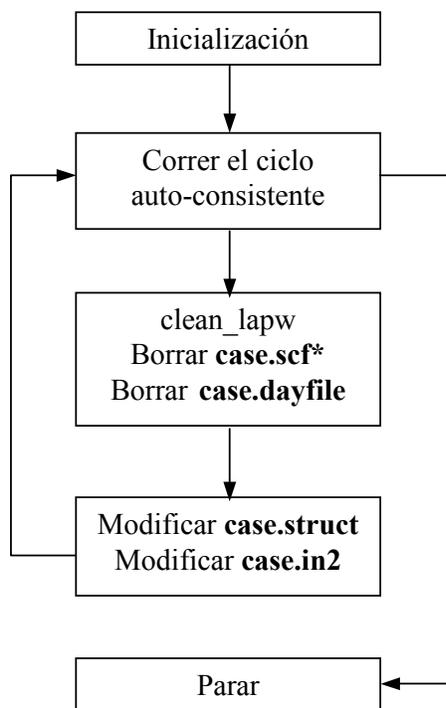


Figura A.3: Diagrama de flujo que representa la metodología a seguir para poder aplicar VCA.

Iniciar el ciclo de auto-consistencia: se refiere a comenzar el ciclo de autoconsistencia en la manera tradicional [35], sin modificación de ningún archivo importante en donde deban hacerse cambios para poder reflejar la adición de electrones en el cálculo. Esto se hace para poder contar con la densidad de carga inicial que necesita el código para empezar el cálculo.

Las siguientes partes constan de la fase de limpieza de archivos para evitar que existan errores al momento de aplicar la VCA. **clean_lapw:** una vez que se terminó con la parte inicial del cálculo (en donde trabaja con la densidad de carga aún sin cambios para simular la adición o sustracción) se aplica el comando **clean_lapw** para poder eliminar archivos innecesarios y que contengan información inadecuada para realizar la simulación de la adición de otro elemento. **Borrar los archivos case.scf*:** se necesitan borrar los archivos case.scf* (*=0, 1, 2, c) para eliminar la información del caso que pueda causar error al momento de incluir la adición o sustracción de electrones en la celda. **Borrar el archivo case.dayfile:** se borra este archivo, ya que en él se encuentra información de la evolución del cálculo, por lo cual si no se borrara, causaría un error ya que encontraría diferencias entre los archivos, por las modificaciones que se necesitan

realizar para aplicar la aproximación.

En esta parte se realizan los cambios en los archivos pertinentes para poder simular la adición del elemento que se requiera. **Modificar el archivo case.struct:** en este archivo se modifica el número atómico Z del elemento al cual se quiere simular, ya sea la adición o sustracción de electrones (ver A.1). Es importante tomar en cuenta que aquí se modifica el número atómico para cada átomo constituyente del material de estudio, no para el compuesto en sí, por lo que hay que calcular cuanta carga se le va a extraer o añadir a cada átomo.

```

..... top de archivo mgbc_020.struct .....

mgbc_020
H LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 2
MODE OF CALC=RELA
  5.728184  5.728184  6.644000 90.000000 90.000000 120.000000
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
          MULT= 1          ISPLIT= 4
Mg          NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.8000  Z: 12.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -2: X=0.66666667 Y=0.33333333 Z=0.50000000
          MULT= 2          ISPLIT= 4
          -2: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.50000000
B          NPT= 781  R0=0.00001000 RMT= 1.5000  Z: 5.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000

  24          NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
-1 0 0 0.0000000
-1 1 0 0.0000000
 0 0-1 0.0000000
    1
-1 0 0 0.0000000
-1 1 0 0.0000000
 0 0 1 0.0000000
    2
.....
 1 0 0 0.0000000
 1-1 0 0.0000000
 0 0-1 0.0000000

```

```

      23
    1 0 0 0.0000000
    1-1 0 0.0000000
    0 0 1 0.0000000

```

```

      24

```

```

..... bottom de archivo mgbc_020.struct.....

```

Modificar el archivo case.in2: en este archivo se modifica la carga total de valencia (NE) con la que cuenta el material de estudio, adicionando o sustrayendo, dependiendo del caso que se está estudiando (ver mgbc_020.in2). Cabe mencionar que en este archivo se modifica el campo de la carga total, por lo que se tiene que obtener la carga total que se va a adicionar o sustraer, no por átomo, sino por unidad molecular del compuesto.

```

..... top de archivo mgbc_020.in2 .....
TOT          (TOT,FOR,QTL,EFG,FERMI)
      -9.0      16.0 0.50 0.05  EMIN, NE, ESEPERMIN, ESEPERO
TETRA    0.000          (GAUSS,ROOT,TEMP,TETRA,ALL eval)
  0 0 2 0 4 0 6 0 6 6
  0 0 2 0 3 3 4 0 5 3 6 0 6 6
  14.          GMAX
FILE          FILE/NOFILE  write recprlist
..... bottom de archivo mgbc_020.in2.....

```

Iniciar el ciclo de auto-consistencia: una vez realizada la parte de modificación de archivos, se procede a volver a correr el ciclo de autoconsistencia, con el objeto de obtener información del sistema ya con la adición o sustracción de electrones, lo que simula la adición de algún elemento al material, en un sitio determinado del sistema. Este proceso termina cuando el código finaliza el ciclo de autoconsistencia para el criterio de convergencia establecido en la parte de inicialización.

Cabe mencionar que para poder obtener una buena convergencia es recomendable aumentar gradualmente el parámetro de mezclado Q en el archivo **case.inm**, en este trabajo se varió Q entre 0.25 y 0.4.

Referencias

- [1] M.K. Wu et al. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [2] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zanitai, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [3] C. Buzea and T. Yamashita, *Superc. Sci. Technol.* **14**, R115 (2001).
- [4] P.C. Canfield and G.W. Crabtree, *Phys. Today* **56**, 34 (March 2003).
- [5] J.S. Slusky, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumaru, S.M. Loureiro, M.K. Haas, H.W. Zandbergen, and R.J. Cava, *Nature* **410**, 343 (2001).
- [6] J. Hlinka, I. Gregora, J. Pokorný, A. Plecenik, P. Kúš, L. Satrapinsky, and Š. Beňačka, *Phys. Rev. B* **64**, 140503 (2001)
- [7] D.G. Hinks and J.D. Jorgensen, *Physica C* **385**, 98 (2002).
- [8] H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Nature* **418**, 758 (2002).
- [9] B. Renker, K.B. Bohen, R. Heid, D. Ernst, H. Shober, M. Koza, P. Adelman, P. Sceweiss, and T. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067001 (2002).
- [10] I.I. Mazin and V.P. Antropov, *Physica C* **385**, 49 (2003).
- [11] T. Yildirim, O. Gülseren, J.W. Lynn, C.M. Brown, T.J. Udovic, Q. Huang, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, J.S. Slusky, T. He, M.K. Haas, P. Khalifah, K. Inumaru, and R.J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 37001 (2001).
- [12] A.Y. Liu, I.I. Mazin, and J.Kortus, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 87005 (2001).
- [13] Y. Kong, O.V. Dolgov, O. Jepsen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **64**, 020501 (2001).
- [14] J.M. An and W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4366 (2001).

- [15] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov, and L.L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4366 (2001).
- [16] V.A. Gasparov, N.S. Sidorov, I.I. Zverkova, and M.P. Kulakov, *JETP Lett.* **73**, 532 (2001).
- [17] A. Bianconi, D. Di Castro, S. Agrestini, G. Campi, N.L. Saini, A. Saccone, S. De Negri, and M. Giovannini, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 7383 (2001).
- [18] P. Postorino, A. Congeduti, P. Dore, A. Nucara, A. Bianconi, D. Di Castro, S. De Negri, and A. Saccone, *Phys. Rev. B* **65**, 020507 (2002).
- [19] H.D. Yang, H.L. Liu, M.X. Kuo, P.L. Ho, J.M. Chen, C.U. Jung, M.S. Park, and S.I. Lee, *Phys. Rev. B* **68**, 092505 (2003).
- [20] T. Takenobu, T. Ito, D.H. Chi, K. Passides, and Y. Iwasa, *Phys. Rev. B* **64**, 134513 (2001).
- [21] R.A. Ribeiro, S.L. Bud'ko, C. Petrovic, and P.C. Canfield, *Physica C* **384**, 227 (2003).
- [22] S.M. Kazakov, J. Karpinski, J. Jun, P. Geiser, N.D. Zhigadlo, R. Puzniak, and A.V. Mironiv, Preprint: cond-mat/0304656 (2003).
- [23] S. Lee, T. Masui, A. Yamamoto, H. Uchiyama, and S. Tajima, *Physica C* **397**, 7 (2003).
- [24] S.Y. Li, Y.M. Xiong, W.Q. Mo, R. Fan, C.H. Wang, X.G. Luo, Z. Sun, H.T. Zhang, L. Li, L.Z. Cao, and X.H. Chen, *Physica C* **363**, 219 (2001).
- [25] J.S. Ahn, Y.J. Kim, M.S. Kim, S.I. Lee, and E.J. Choi, *Phys. Rev. B* **65**, 172503 (2002).
- [26] O. De la Peña, A. Aguayo, and R. de Coss, *Phys. Rev. B* **66**, 012511 (2002).
- [27] G. Papavassiliou, M. Pissas, M. Karayanni, M. Fardis, S. Koutandos, and K. Prassides, *Phys. Rev. B* **66**, 140514 (2002).
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [29] W. Kohn and L.J. Sham *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [30] D.J. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994), pp. 1-15 y 35-45.
- [31] D.A. Papaconstantopoulos, E.N. Economou, M.B. Klein, and L.L. Boyer, *Phys. Rev. B* **20**, 177 (1979).

- [32] M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, and D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **64**, 140509 (2001).
- [33] C. Ambrosch-Draxl, P. Süle, H. Auer, and E.Ya. Sherman, *Phys. Rev. B* **67**, 100505 (2003).
- [34] T. Thonhauser and C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* **67**, 134508 (2003).
- [35] 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.
- [36] S.L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C.E. Cunningham, N. Anderson, and P.C. Candfield, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1877 (2001).
- [37] M. Jones and R. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1434 (1954).
- [38] K.D. Belashchenko, M. van Schilfgaarde, and V.P. Antropov, *Phys. Rev. B* **64**, 092503 (2001).
- [39] S. Suzuki, S. Higai, and K. Nakao, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1206 (2002).
- [40] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Seventh Edition, Wiley, United States, 1999).
- [41] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt College Publishers, College Edition).
- [42] G. Burns, *Solid State Physics*, (Academic Press, Inc., New York, 1990).
- [43] Y. Machida, S. Sasaki, H. Fujii, M. Furuyama, I. Takeya, K. Kadowaki, *Phys. Rev. B* **68**, 094507 (2003).
- [44] M. Putti, M. Affronte, P. Manfrinetti, and A. Palenzona, *Phys. Rev. B* **68**, 094514 (2003).
- [45] S. Patnaik, L.D. Cooley, A. Gurevich, A.A. Polyanskii, and D. Larbalestier, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 315 (2001).
- [46] M. Xu, H. Kitazawa, Y. Takano, J. Ye, K. Nishida, H. Abe, A. Matsushita, and G. Kido, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2779 (2001).
- [47] P. Gombás, *Die stische Theorie des Atoms und hre Anwendungen* (Springer, Vienna, 1949).
- [48] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).

-
- [49] R. Gàspàr, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **3**, 263 (1954).
- [50] J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [51] A. Aguayo, Tesis de Doctorado, Departamento de Física Aplicada, Cinvestav-Mérida (2002). pags. 36 y 37.
- [52] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [53] I.M. Lifshitz, *Soviet Phys. JETP* **11**, 1130 (1960).