

Universidad Autónoma de Yucatán
Facultad de Ingeniería
Ingeniería Física

TESIS

Estudio de las propiedades estructurales y
electrónicas del compuesto superconductor
 $Mg_{1-x}Al_xB_2$

presentado por
Omar De la Peña Seaman

Mérida, Yucatán, Noviembre de 2002

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	4
CAPÍTULO 1 Superconductividad y sus aplicaciones	6
1.1 Descubrimiento de la superconductividad	6
1.2 Características del estado superconductor	8
1.3 Aplicaciones de la superconductividad	10
1.4 Materiales superconductores	15
CAPÍTULO 2 El compuesto superconductor $Mg_{1-x}Al_xB_2$: una revisión	21
2.1 Introducción	21
2.2 Evolución de los parámetros estructurales	23
2.3 Propiedades electrónicas y magnéticas	25
2.4 Propiedades superconductoras	29
CAPÍTULO 3 Metodología: Teoría del Funcional de la Densidad	35
3.1 Introducción	35
3.2 La ecuación de Khon-Sham	39
3.3 El método LAPW	45
3.4 La Aproximación del Cristal Virtual	47
3.5 Detalles del cálculo numérico	48
CAPÍTULO 4 Resultados: propiedades estructurales y electrónicas del $Mg_{1-x}Al_xB_2$	50
4.1 Introducción	50
4.2 Volumen de equilibrio y parámetros de red	50

4.3 Estructura electrónica: densidad de carga, estructura de bandas y superficie de Fermi	54
4.4 Discusión de resultados	62
CONCLUSIONES	64
APÉNDICE	65
A.1 case.struct	69
A.2 case.in2	70
REFERENCIAS	71
BIBLIOGRAFÍA	74

LISTA DE TABLAS E ILUSTRACIONES

CAPÍTULO 1

Figura	1.1	Gráfica de resistividad eléctrica contra temperatura para el mercurio.	7
Figura	1.2	Diagrama de fase H_c vs T para los superconductores Pb, Hg, Sn, In y Tl.	9
Figura	1.3	Gráfica del Calor específico contra la temperatura, para galio (Ga) ...	10
Figura	1.4	Magnetización (M) como función del campo magnético aplicado (B_a) ...	16
Figura	1.5	Magnetización (M) como función del campo magnético aplicado (B_a) ...	17
Figura	1.6	Diagrama de fase para un superconductor tipo II, donde se muestra ...	18
Figura	1.7	Desarrollo histórico de la T_c vs el año de descubrimiento del material ...	19
Tabla	1.1	Temperatura crítica superconductor para diferentes elementos y compuestos.	19

CAPÍTULO 2

Figura	2.1	(a) Estructura cristalina del MgB_2 , los planos de boro poseen una estructura ...	22
Figura	2.2	Variación de los parámetros de red para el sistema $Mg_{1-x}Al_xB_2$.	24
Figura	2.3	Estructura de bandas para el MgB_2 ; enfatizando el carácter p de los orbitales ...	26
Figura	2.4	Superficie de Fermi del MgB_2 . Las superficies cilíndricas ...	27
Figura	2.5	Densidad de estados electrónicos para MgB_2 . E_F representa al nivel de Fermi.	28
Figura	2.6	Magnetización del $Mg_{1-x}Al_xB_2$ como función de la temperatura para ...	29
Figura	2.7	Temperatura crítica (T_c) en función de la concentración de Al para $Mg_{1-x}Al_xB_2$.	30

CAPÍTULO 3

Figura	3.1	Regiones en las que se divide al material en el método LAPW. En (a) ...	46
--------	-----	---	----

CAPÍTULO 4

Figura	4.1	Parámetros de red a y c para el $Mg_{1-x}Al_xB_2$ en función de la concentración ...	52
Figura	4.2	Razón c/a para el $Mg_{1-x}Al_xB_2$ en función de la concentración de Al (x).	53
Figura	4.3	Densidad de carga electrónica para el MgB_2 en el plano (110).	54
Figura	4.4	Diferencia de densidad de carga electrónica entre $Mg_{0.5}Al_{0.5}B_2$ y MgB_2 .	55
Figura	4.5	Densidad de estados (DOS) para $Mg_{1-x}Al_xB_2$ ($0 \leq x \leq 0.6$).	56
Figura	4.6	Estructura de bandas electrónicas y la superficie de Fermi asociada ...	58
Figura	4.7	Posición de la banda σ en Γ (E_Γ) y en A (E_A) relativas al nivel de Fermi ...	59
Figura	4.8	Comparación de la densidad de huecos normalizada ($N_\sigma(x)/N_\sigma(0)$) calculada ...	61
Tabla	4.1	Parámetros de red calculados (a , c , c/a y V) para cada concentración ...	51
Tabla	4.2	Volumen de celda en \AA^3 y densidad de estados al nivel de Fermi $N(E_F)$ en ...	57

INTRODUCCIÓN

Históricamente el progreso de la ciencia de materiales ha ocurrido casi siempre a través de métodos experimentales desarrollados en laboratorios, frecuentemente guiados por tendencias empíricas, conocimientos de las propiedades de los materiales relacionados e intuición física y química; pero rara vez por predicciones basadas en modelaje computacional (o modelaje numérico).

En los últimos años la ciencia en general ha tenido un gran impulso debido al desarrollo de los modelos computacionales, los cuales son una herramienta muy útil y poderosa. Esta tendencia ha ido en aumento debido al costo tan bajo que representa la investigación y el modelaje computacional en comparación con la investigación experimental, la cual en gran medida sólo está al alcance de grandes laboratorios en países del primer mundo principalmente. Tal es, pues, que la investigación experimental puede encontrar en los modelos computacionales una guía para optimizar esfuerzos y recursos, tan escasos hoy en día, y no necesariamente para sustituirla.

Actualmente existen varios métodos para la simulación computacional de los materiales. En este trabajo me centraré en los Métodos de Primeros Principios. Este tipo de métodos, llamados también cálculos *ab-initio* necesitan la menor información de entrada para poder trabajar (información estructural y de especie atómica) y carecen de parámetros de ajuste (a diferencia de los semiempíricos). Debido a la poca información que necesitan para poder analizar un material dado,

estos métodos necesitan, dependiendo de la complejidad del material, de equipo de cómputo relativamente robusto, así como también mucho tiempo de cómputo (tiempo que tarda calculando la computadora); por lo que también se requiere un sistema operativo estable. Cabe mencionar que los Métodos de Primeros Principios son los que mejor reproducen los resultados experimentales y por lo tanto son más confiables. Debido a que no dependen de datos o parámetros de ajuste provenientes de experimentos, este tipo de métodos es útil para diseñar materiales, esto es; explorar las propiedades de nuevos materiales que ni siquiera han sido sintetizados en un laboratorio.

En este trabajo utilizo un Método de Primeros Principios, aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés, con lo cual lo nombraré de aquí en adelante), con el método Ondas Planas Aumentadas Linealizadas (LAPW por sus siglas en inglés), como método de solución [1]. Además, utilizo la Aproximación del Gradiente Generalizado para el potencial de correlación e intercambio [2]. Para la simulación de adición de aluminio ($Mg_{1-x}Al_xB_2$) utilizo la Aproximación del Cristal Virtual (VCA, por sus siglas en inglés) [3,4].

El objetivo de esta tesis es estudiar los efectos de la adición de aluminio (Al) en las propiedades estructurales (parámetros de red, volumen) y electrónicas (densidad de carga, densidad de estados, estructura de bandas y superficie de Fermi) del compuesto superconductor $Mg_{1-x}Al_xB_2$ para $0 \leq x \leq 0.6$. Este estudio será realizado por medio de cálculos numéricos usando avanzadas técnicas de simulación de materiales [5]. Los resultados de los parámetros estructurales serán comparados con resultados experimentales recientes [6], y las propiedades electrónicas analizadas y

discutidas en el contexto de las observaciones experimentales que muestran que la adición de Al reduce gradualmente la temperatura crítica.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera; en el capítulo 1 presento los conceptos básicos sobre la superconductividad, las propiedades características de los materiales en el estado superconductor, así como de las aplicaciones de la superconductividad y un breve repaso sobre algunos materiales superconductores; en el capítulo 2 se hace una breve revisión de las propiedades del compuesto $Mg_{1-x}Al_xB_2$. En el capítulo 3 se expone la metodología utilizada en este trabajo, la cual consiste en la Teoría del Funcional de la Densidad. Además, presento el modelo del sistema a estudiar (adición de electrones al material) y los detalles computacionales del cálculo. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos en este estudio, tales como los parámetros estructurales y las propiedades electrónicas del material en cuestión, así como también las comparaciones con los trabajos experimentales existentes. Finalmente presento las conclusiones, las cuales resumen los principales resultados de este trabajo.

ANTECEDENTES

Este trabajo de tesis se desarrolló en el Departamento de Física Aplicada de la Unidad Mérida del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV), bajo la dirección del Dr. Romeo de Coss y con el apoyo de parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través del Proyecto No. 34501-E. El trabajo se inició los primeros días de septiembre de 2001 cuando se comenzó con el proceso de investigación de la bibliografía relacionada con el tema de superconductividad. Como infraestructura para realizar los estudios necesarios para concluir la tesis utilicé equipo de computo: PC's con procesador Pentium III (800 MHz) y 384 Mb en RAM, trabajando con el sistema operativo LINUX (Red Hat 7.0). Además, una PC con sistema operativo Windows, sobre la cual utilicé programas para el análisis de datos (Origin 5.0 y Cristal Office 98).

La principal herramienta de trabajo la constituyó el código WIEN97 [5] el cual utiliza el método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) como método de solución para la ecuación de Kohn-Sham. Para la parte de simulación de la adición de Al en el material MgB_2 utilicé la Aproximación del Cristal Virtual (VCA, por sus siglas en inglés) [3,4]. En esta tesis se utilizan datos experimentales para hacer comparaciones de nuestros resultados para las propiedades estructurales y superconductoras, los cuales fueron provistos por el grupo de investigación del Profesor Robert Cava Ph.D., de la Universidad de Princeton, New Jersey, Estados Unidos (específicamente los parámetros estructurales) y por el grupo del Profesor Antonio Bianconi Ph.D., de la Università di Roma "La Sapienza", Roma, Italia, (específicamente los datos de la temperatura

crítica). Para la realización del trabajo también conté con la asesoría del Dr. Aarón Aguayo, quien era estudiante de doctorado del CINVESTAV, Unidad Mérida y actualmente se encuentra en una estancia posdoctoral en el Naval Research Laboratory (NRL), Washington D.C., Estados Unidos. Como objetivo general de este trabajo está el comprender que es lo que gobierna la superconductividad en este nuevo tipo de materiales superconductores basados en el MgB_2 , por medio del estudio del comportamiento de los parámetros estructurales y electrónicos en función de la adición de aluminio.

Capítulo 1:

Superconductividad y sus aplicaciones

CAPÍTULO 1. SUPERCONDUCTIVIDAD Y SUS APLICACIONES

1.1 Descubrimiento de la superconductividad.

La superconductividad es uno de los descubrimientos más fascinantes de la ciencia del siglo XX. Este descubrimiento está íntimamente ligado al interés de licuar todos los gases conocidos hasta principios del siglo XIX. En ese entonces la mayoría de los gases podían ser licuados con las técnicas conocidas, pero había un conjunto de gases los cuales no lograban ser licuados por medio de estas técnicas, estos gases eran el helio, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano, monóxido de carbono y óxido nítrico. Entre los años 1867 y 1877 se logró licuar el oxígeno por medio de una técnica diferente a las que se conocían en ese entonces. Para finales de siglo, se logró licuar el hidrógeno, el cual tiene una temperatura de ebullición de 20.8 K.

Fue hasta 1908 cuando Heike Kamerlingh Onnes, físico holandés, pudo obtener helio líquido (con una temperatura de ebullición de 4.22 K), con lo cual se inició una serie de pruebas con respecto al comportamiento de las propiedades macroscópicas de los materiales a bajas temperaturas. Una de las propiedades que se estudiaron una vez obtenido un baño térmico a bajas temperaturas fue la resistividad eléctrica de los materiales, ya que era una gran interrogante conocer cómo se comportaba tal propiedad a temperaturas cercanas al cero absoluto (0 K).

En 1911 Onnes se dispuso a averiguar el comportamiento de la resistividad eléctrica respecto a la temperatura del mercurio, la razón principal por la cual Onnes estudió este material fue porque era el metal que se podía obtener con mayor grado de pureza en ese entonces. Cuando observó que la resistividad eléctrica del material en cuestión a una temperatura menor de 4.22 K era menor por un factor de 10^{-11} que su valor correspondiente a temperatura ambiente, pensó que la relación entre la resistividad y la temperatura era lineal. Sin embargo, siguió investigando y al realizar mediciones más precisas y a temperaturas mas bajas encontró que la resistividad no disminuía de manera continua, sino que se caía a cero abruptamente a una temperatura de 4.22 K (ver figura 1.1). Este resultado constituyó el descubrimiento de la existencia de un nuevo estado de la materia, al cual le llamó estado superconductor.

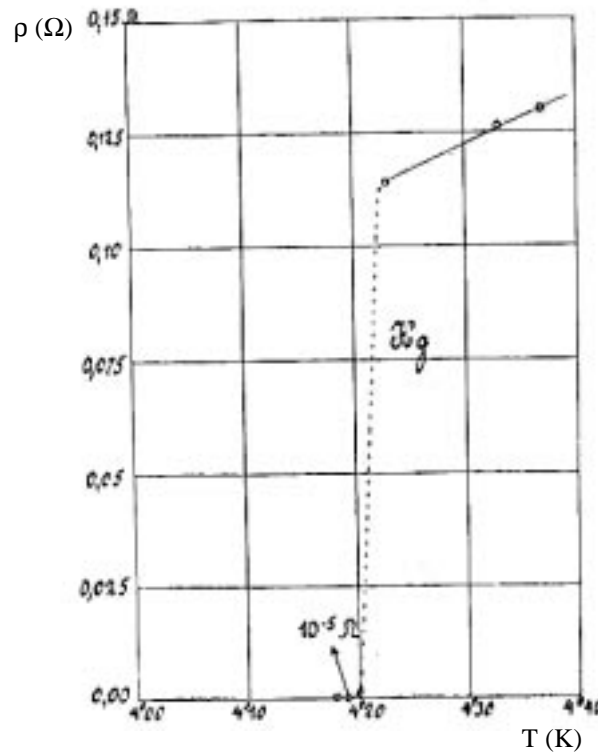


Figura 1.1 Gráfica de resistividad eléctrica contra temperatura para el mercurio.

1.2 Características del estado superconductor.

Una de las características esenciales de los materiales superconductores es la desaparición abrupta de la resistencia eléctrica cuando el material es enfriado por debajo de cierta temperatura, llamada temperatura crítica (T_c) la cual es característica de cada material. Otra característica básica de los superconductores es su comportamiento magnético, el cual se conoce como efecto Meissner.

Un superconductor se puede concebir como un conductor perfecto y un diamagneto perfecto. Lo anterior significa que poseen conductividad infinita, es decir, no registra pérdidas de energía por resistencia del material al hacer pasar corriente a través de él. Un diamagneto perfecto es aquél que al ser expuesto a un campo magnético, este material expulsará las líneas de campo y no permitirá que éstas lo penetren. Por tanto, cuando a un material superconductor lo enfriamos por debajo de su T_c , y le aplicamos un campo magnético externo, las líneas de campo serán expulsadas; esto es lo que se conoce como efecto Meissner. Cabe mencionar que existe un valor crítico de campo magnético aplicado, H_c (campo magnético crítico), de tal manera que si se sobrepasa tal valor, se perdería el estado superconductor. Este valor es dependiente de la temperatura (ya sea T_c o debajo de ella) a la cual se tiene el material superconductor, como puede verse en la figura 1.2.

Otra de las características es que si sobre un alambre superconductor se hace fluir una corriente mayor que un cierto valor crítico, la resistencia eléctrica reaparece. A este valor de la corriente se le llama corriente crítica (J_c) y es uno de los parámetros que determina la posibilidad que tiene un

material superconductor para poder ser aplicado tecnológicamente. Además de la resistividad, también el calor específico de los materiales se ve afectado al pasar al estado superconductor, como podemos observar de la figura 1.3, en la cual se presenta la discontinuidad en el calor específico al pasar del estado normal al estado superconductor.

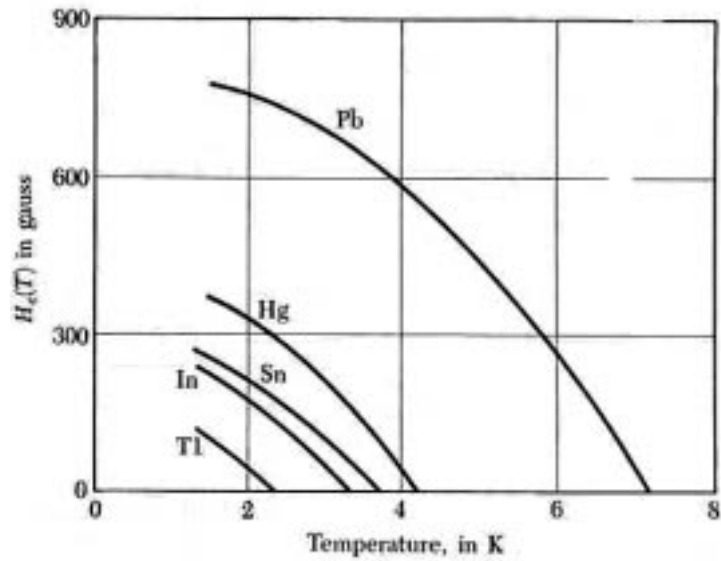


Figura 1.2 Diagrama de fase H_c vs T para los superconductores Pb, Hg, Sn, In y Tl.

Por último cabe señalar que el estado superconductor de un material también puede ser afectado si contaminamos al material con impurezas, o hacemos una sustitución de algún elemento constituyente del material superconductor por un isótopo, lo cual se conoce como efecto isotópico. Algunos materiales superconductores presentan tal efecto, afectando positiva o negativamente el estado superconductor del material.

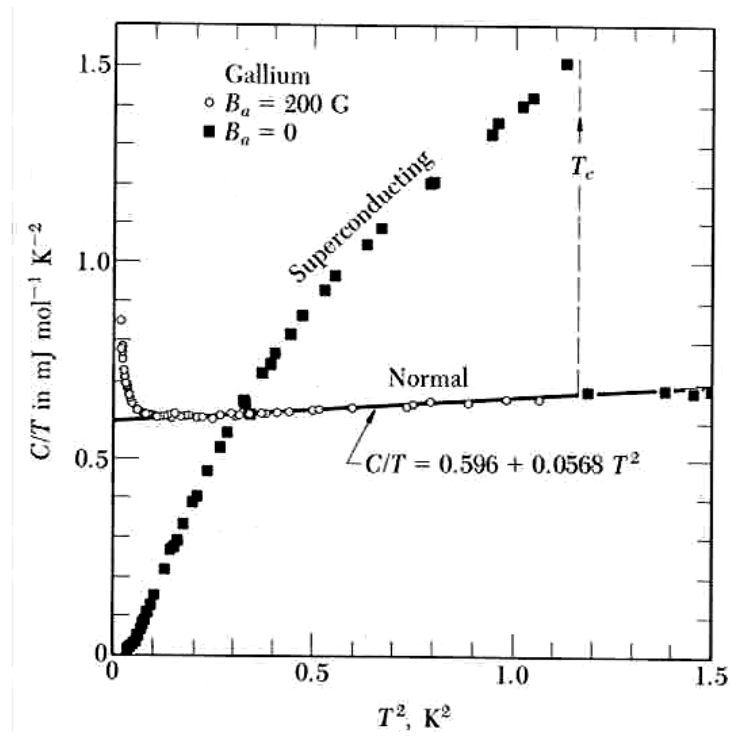


Figura 1.3 Gráfica del Calor específico contra temperatura para galio (Ga) alrededor de la temperatura de transición al estado superconductor.

1.3 Aplicaciones de la superconductividad.

Antes de numerar o mencionar las diferentes aplicaciones de los materiales superconductores, cabe mencionar las características que necesita tener un material que presente éste comportamiento para poder ser considerado útil para su aplicación tecnológica.

1) La mayor temperatura crítica posible. Esto se debe a que a mayor temperatura crítica del material, menor serán los costos por refrigeración.

2) El mayor campo magnético crítico posible. Esta cualidad es necesaria cuando se pretende utilizar para la generación de campos magnéticos intensos, mientras más grande sea el campo que se quiere generar, mayor deberá ser el campo crítico del material.

3) La mayor densidad de corriente crítica posible. Mientras mayor cantidad de corriente pueda soportar el material superconductor antes de pasar al estado normal, las dimensiones podrán ser menores, reduciendo la cantidad de material de que estará hecho el dispositivo y así disminuir el costo del mismo.

4) Facilidad de fabricación. Mientras más sencillo y viable a fabricarse por medio de procesos industriales sea un material superconductor, más rápido podrá aplicarse a la tecnología; ya que existen actualmente materiales que por sus complicadas técnicas de fabricación no han podido migrar al mundo tecnológico.

5) Costo mínimo. Los materiales superconductores deben ser de bajo costo para poder ser aplicados tecnológicamente en gran escala, y así poder impactar en forma directa el mundo en que vivimos.

Ahora, para analizar las aplicaciones de la superconductividad, éstas las podemos clasificar en tres tipos: generación de campos magnéticos intensos, fabricación de cables para el transporte de energía eléctrica y electrónica. A continuación, describo cada una de estas aplicaciones.

- Generación de campos magnéticos intensos.

Los campos magnéticos de gran fuerza (intensidad) son utilizados para investigaciones en la física de partículas, en donde se necesitan de grandes campos para poder acelerar las partículas y así investigar el comportamiento de la materia desde el punto de vista subatómico. Estos campos generados por electroimanes superconductores tienen aplicaciones también en el ramo industrial; tal es así que se pretende utilizar estos electroimanes para poder generar los campos magnéticos necesarios para levitar objetos de gran peso y tamaño, tal y como se pretende con el Maglev (o tren levitado). También son utilizados para la generación de energía, ya que se pueden utilizar los imanes superconductores para poder lograr “contenedores magnéticos” los cuales sirven para la generación de energía nuclear por fusión. Se utilizan también para limpieza de aguas contaminadas, ya que por medio de campos magnéticos se pueden separar impurezas que estén disueltas en el agua, siendo desviadas del cauce del agua.

Por último, un ejemplo de aplicación a gran escala es el de almacenamiento de energía. La forma de operación es bastante simple. En una bobina superconductora se deja circulando la corriente por un tiempo bastante largo (del orden de años) sin pérdidas apreciables, debido a la nula resistencia eléctrica que presenta el material.

- Fabricación de cables para la conducción de energía.

El interés en la utilización de los materiales superconductores en la conducción de energía eléctrica es evidente. Debido a la nula resistencia eléctrica no habría pérdida de energía por el paso de la corriente a través del material superconductor, con lo que se ahorraría una gran cantidad de energía, la cual se pierde actualmente por efectos térmicos en los cableados eléctricos. El inconveniente de este tipo de tecnología es el sistema de refrigeración que se necesita para poder utilizarlos adecuadamente. Debido a que se pretende utilizar esta tecnología para construir cables que cubran grandes distancias, sería muy costoso un sistema de refrigeración para todo el cableado, por lo que sólo se utilizan hasta el momento en distancias cortas, por ejemplo en edificios y laboratorios. Para este tipo de aplicación se necesitan materiales con temperaturas críticas lo más altas posibles. Actualmente, los materiales con la mayor temperatura crítica son los llamados óxidos de cobre, los cuales llegan a tener una T_c de cerca de 130 K, sin embargo estos materiales son poco utilizados en la industria debido a que son frágiles, por lo que no pueden construirse cables tan fácilmente como con un metal. Por esta razón se utilizan los compuestos basados en niobio (Nb) en el desarrollo tecnológico, que aunque poseen una T_c de aproximadamente 23 K, son de carácter metálico y por tanto son maleables.

- Implementación en la electrónica

El “quiterón” es un dispositivo electrónico basado en las propiedades que presenta un material superconductor, considerado como posible sustituto del transistor en los circuitos integrados y las computadoras. Desarrollado por la empresa IBM a principios de 1980, este dispositivo está

compuesto por materiales superconductores separados por aislantes. Su funcionamiento se basa en el fenómeno físico conocido como efecto Josephson, gracias al cual se pueden producir variaciones de resistencia (producidas por las oscilaciones del voltaje aplicado) en menos de una billonésima de segundo. Estos cambios de resistencia cumplen la misma función de conmutación que los transistores, pero a mucha mayor velocidad.

Este proyecto fue abandonado por IBM debido al poco avance que se logró en las investigaciones. Además, en ese entonces no se contaban con materiales superconductores de alta T_c como en nuestros días, por lo que es más factible continuar con este proyecto en la actualidad. Este dispositivo puede ser la solución a un problema tecnológico actual, debido a que se está llegando al límite de velocidad en los microprocesadores.

Los materiales superconductores también son utilizados en los dispositivos llamados SQUIDS (dispositivo superconductor de interferencia cuántica, por sus siglas en inglés) y propiamente los dispositivos Josephson. A estos dispositivos también se les conoce como detectores de anomalía magnética. Estos dispositivos tienen una amplia gama de aplicaciones, las cuales se pueden dividir básicamente en tres ramas: 1) Militar, 2) Geología y 3) Biomédica.

Los primeros esfuerzos por estudiar y aplicar los dispositivos superconductores como detectores fue en el sector militar. El desarrollo estuvo basado en la detección de submarinos desde aviones. La gran cantidad de materiales magnéticos que contienen los submarinos crean una pequeña variación en el campo magnético terrestre. Los dispositivos utilizados para este tipo de detecciones son los magnetómetros SQUIDS.

En el área de geología se utilizan para poder detectar los campos magnéticos imperantes en alguna zona de interés. La naturaleza paramagnética de algunos materiales geológicos y la detección de ultrasonido ayuda a los geólogos a conocer la estructura subterránea. Los instrumentos utilizados, llamados magnetómetros, son llevados por avión o barco sobre alguna falla sísmica para poder detectar anomalías o distinguir entre diferentes zonas o áreas geológicas que de otra manera serían indistinguibles.

En la biomedicina hay un amplia gama de aplicaciones para la superconductividad, una de las cuales es la magneto-encefalografía (MEG), el cual se utiliza para el análisis del cerebro. Esta es la versión magnética de la electro-encefalografía (EEG). El dispositivo también involucra elementos SQUIDS. Son utilizados para detectar las minúsculas variaciones de los campos magnéticos en el cerebro. En este momento los sistemas superconductores son suficientemente sensibles como para poder localizar fácilmente anomalías electromagnéticas en el cerebro.

1.4 Materiales superconductores.

Antes de adentrarnos a la amplia gama de los materiales superconductores existentes cabe hacer una clasificación de éstos de acuerdo a sus propiedades magnéticas.

Los superconductores se pueden clasificar de acuerdo a las propiedades que presentan, sobre todo en presencia de un campo magnético, en dos grandes grupos:

- Tipo I: También llamados superconductores ideales o suaves. A este grupo pertenecen ciertos metales que poseen bajas temperaturas de fusión, son mecánicamente suaves, de fácil obtención con un alto grado de pureza, y libres de esfuerzos mecánicos internos. Presentan un comportamiento en la magnetización (M) casi lineal con el campo magnético aplicado (B_a) (figura 1.4). Algunos ejemplos son: el plomo (Pb), mercurio (Hg), estaño (Sn).

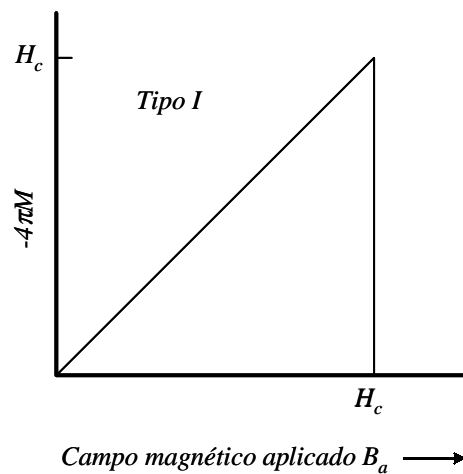


Figura 1.4 Magnetización (M) como función del campo magnético aplicado (B_a) para un superconductor tipo I.

- Tipo II: Estos materiales son conocidos también con el nombre de superconductores duros o de campo intenso. En esta clase están ubicados los superconductores mas refractarios cuyo comportamiento es complejo, sobre todo en la forma en que resultan afectados en el estado superconductor debido a la presencia de un campo magnético, como lo podemos observar en la figura 1.5. Materiales representativos de este tipo de superconductores son: Nb_3Sn y Nb_3Ge .

Para observar las diferencias entre los dos distintos tipos de materiales superconductores, analicemos la fenomenología del efecto Meissner en cada uno de ellos. La figura 1.2 representa el comportamiento característico de un superconductor tipo I, aquí podemos observar que sólo pueden presentarse dos comportamientos diferentes en función del campo aplicado; uno es cuando presenta el comportamiento superconductor (efecto Meissner y nula resistividad eléctrica) y el otro es cuando no lo presenta (estado normal).

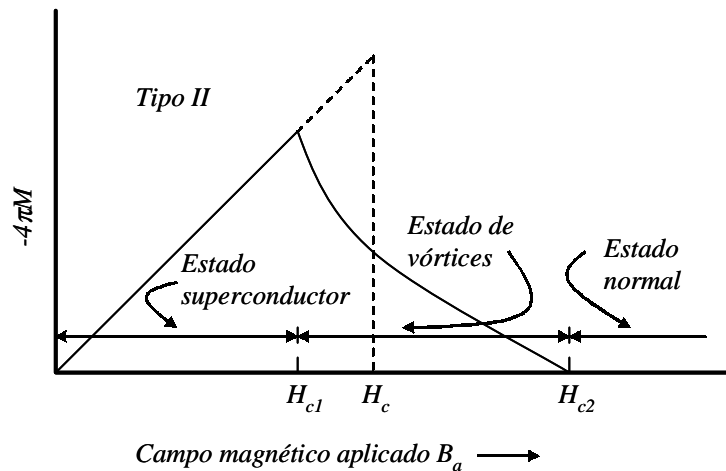


Figura 1.5 Magnetización (M) como función del campo magnético aplicado (B_a) para un superconductor tipo II.

Los materiales tipo II presentan, a diferencia del tipo I, tres comportamientos posibles; los dos correspondientes al tipo I, y un comportamiento intermedio, también llamado estado de vórtices (o estado mixto), en el cual el material no expulsa todas las líneas de campo magnético, sino que deja pasar sólo algunas. Este comportamiento se refleja en la gráfica de campo aplicado contra temperatura (figura 1.6), en la cual se pueden apreciar de manera esquemática las tres regiones que pueden presentarse en este tipo de materiales.

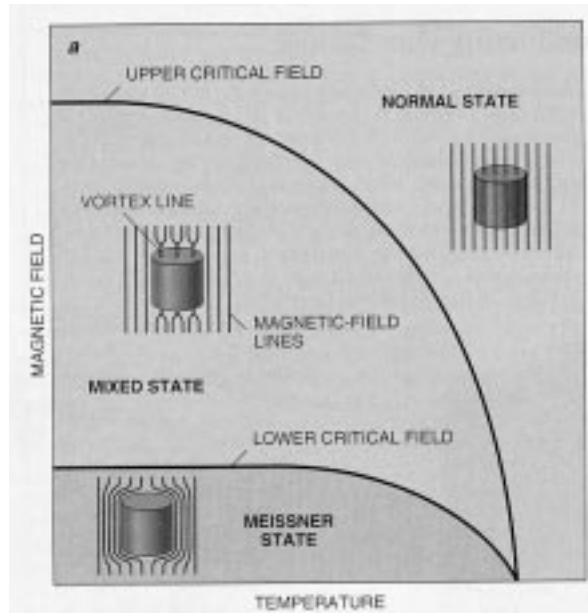


Figura 1.6 Diagrama de fase para un superconductor tipo II, donde se muestran las diferentes regiones; estado normal, estado de vórtices (o estado mixto) y estado Meissner.

En la Tabla 1.1 se muestra una lista de materiales superconductores tanto del tipo I como de tipo II, exponiendo a su vez las temperaturas críticas correspondientes. En ésta se puede apreciar como ha evolucionado la búsqueda de mayores temperaturas críticas, desde los elementos en la tabla periódica que presentan el estado superconductor, pasando por compuestos binarios, hasta llegar a los cupratos, los cuales poseen una compleja estequiometría y son los que manifiestan las más altas temperaturas críticas (T_c).

También se puede observar un desarrollo histórico en la búsqueda de superconductores con T_c cada vez más altas en la figura 1.7, en donde se muestra una gráfica de T_c para diferentes materiales con respecto al año de su descubrimiento.

Tabla 1.1 Temperatura crítica superconductor para diferentes elementos y compuestos.

Elemento o compuesto	T_c (K)
Cd	0.56
Mo	0.92
Hg	4.15
V	5.30
Nb	9.46
V_3Si	17.10
Nb_3Ge	23.30
MgB_2	40.00
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	98.00
C_{60}	115.00
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$	133.00

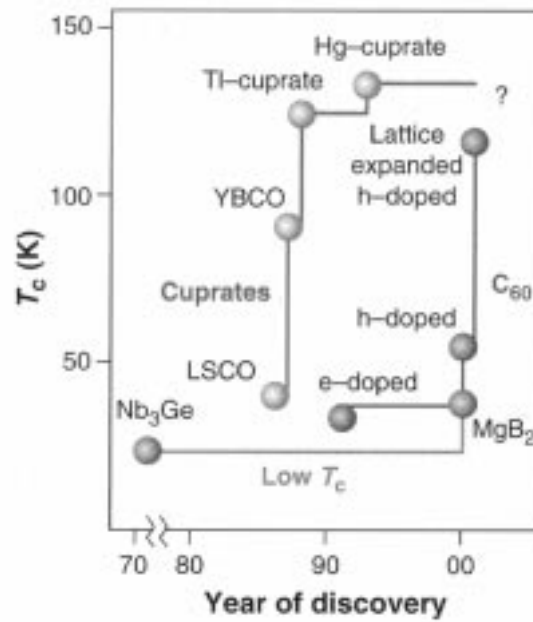


Figura 1.7 Desarrollo histórico de la T_c vs el año de descubrimiento del material como material superconductor.

A manera de resumen, se mencionó como ocurrió el descubrimiento de la superconductividad y que lo motivó, así como también las propiedades físicas importantes para poder caracterizar y entender a un material superconductor como pueden ser el campo crítico, la magnetización, etc. Además se mencionaron los tipos en que se clasifican los materiales superconductores y qué comportamiento en las distintas propiedades físicas presenta cada tipo, así como también se mencionaron varios materiales superconductores de ambos tipos. También hubo una pequeña reseña de algunas aplicaciones de los materiales superconductores, que van desde cables superconductores para el transporte de energía hasta la generación de campos magnéticos intensos y dispositivos que presentan funciones de conmutación al igual que los transistores.

En el capítulo siguiente se hará una revisión bibliográfica sobre el material estudiado en esta tesis ($\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$), tanto en el aspecto teórico como en el experimental, mencionando a su vez algunas características del MgB_2 como punto de partida para poder analizar el efecto de la adición de Al en las propiedades electrónicas y estructurales desde un punto de vista más amplio.

Capítulo 2:
El compuesto superconductor $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$:
una revisión

CAPÍTULO 2. EL COMPUESTO SUPERCONDUCTOR $Mg_{1-x}Al_xB_2$: UNA REVISIÓN

2.1 Introducción.

El descubrimiento de superconductividad en el compuesto intermetálico MgB_2 (diboruro de magnesio) con una T_c de 40 K [7], la cual es la más alta para compuestos metálicos, ha estimulado intensas investigaciones, tanto desde el punto de vista experimental como teórico [8]. El MgB_2 posee una estructura cristalina relativamente simple en comparación con la estructura de los cupratos, los cuales son superconductores a base de óxidos de cobre (ver figura 2.1). Tales investigaciones han tenido por objetivo estudiar la temperatura crítica de transición para el MgB_2 como función de la presión y de aleaciones, tal es el caso de sustituciones con Al, C, Na, Be, Li, entre otros [8]. Algunas de las razones por las que hay tanto interés en el descubrimiento de este material, a pesar de no tener una T_c tan alta comparada con la T_c de los óxidos de cobre ($T_c \sim 140$ K), es el bajo costo que representaría la construcción de dispositivos en base a este material en comparación con los fabricados en base a óxidos de cobre (o cupratos) [9]. Además, a diferencia de los cupratos el MgB_2 posee una baja anisotropía, longitudes de coherencia grandes y transparencia de las fronteras de grano al flujo de corriente, los cuales son factores determinantes para poder ser utilizados a gran escala en la tecnología. Lo anterior indica que la tecnología en base al MgB_2 podría sustituir a la tecnología basada en compuestos de Nb_3Ge en muy poco tiempo, ya que además promete mayores corrientes críticas (J_c) en dispositivos tecnológicos de la que poseen los que son a base de Nb_3Ge [8].

Tal ha sido el impacto del descubrimiento de las propiedades superconductoras de este material, que a poco tiempo de su descubrimiento se empezaron a hacer muchos estudios en la dirección de la aplicación en la tecnología, como la fabricación de cintas, cables y placas superconductoras con este material, obteniendo muy buenos resultados al prepararlo de manera industrial y para aplicación tecnológica [9].

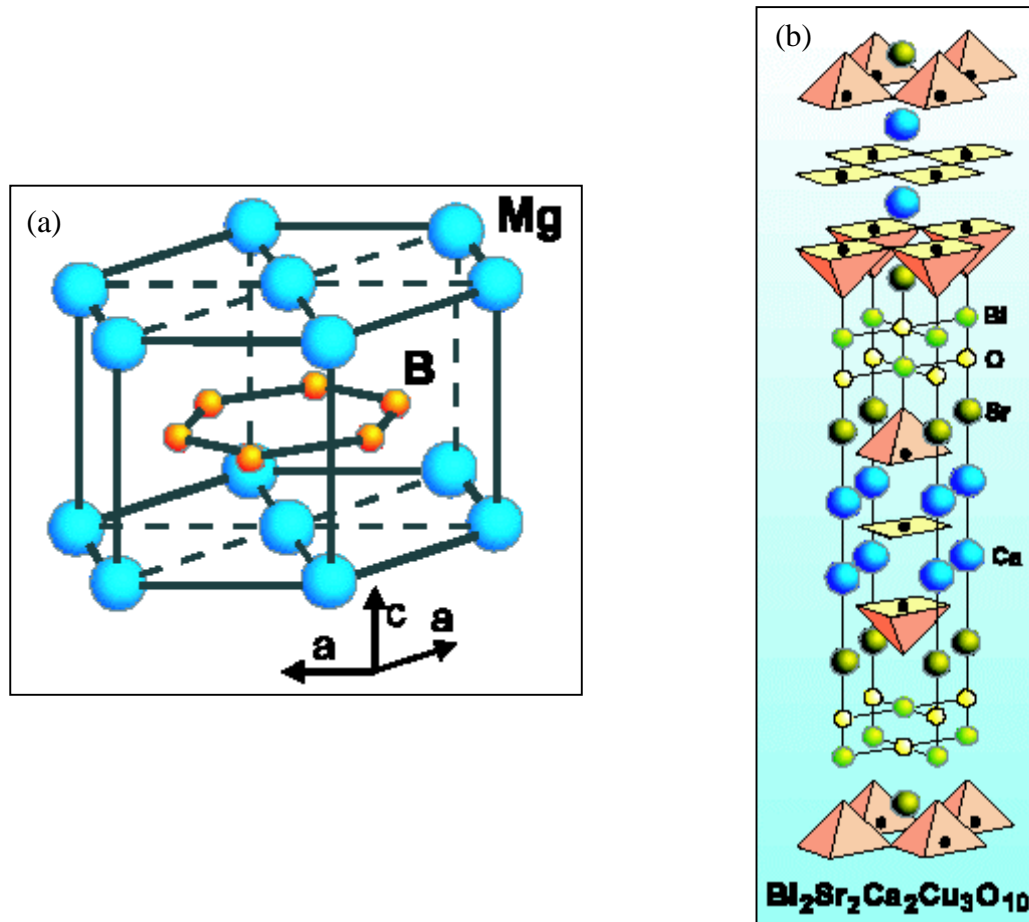


Figura 2.1 (a) Estructura cristalina del MgB_2 , los planos de boro poseen una estructura tipo grafito intercalados por planos de Mg con estructura hexagonal de alto empaquetamiento (hcp); (b) Estructura cristalina de un cuprato (superconductor a base de óxido de cobre).

2.2 Evolución de los parámetros estructurales.

La estructura cristalina del MgB_2 se conoce como estructura AlB_2 (ver figura 2.1), la cual es común para los compuestos a base de boro. Los planos de boro en este material poseen la estructura tipo grafito, los cuales están separados por capas de Mg en arreglos de estructura hexagonal con alto empacamiento (hcp, *hexagonal close package*, por sus siglas en inglés). El grupo espacial de este material es el No. 191 $\text{P6}/\text{mmm}$, cuya base está compuesta por tres átomos, un átomo de Mg en las coordenadas $(0, 0, 0)$ y dos átomos de B ubicados en $(1/3, 2/3, 1/2)$ y $(2/3, 1/3, 1/2)$. Cabe mencionar que las coordenadas están en función de las distancias a , b y c de la celda unitaria. En este caso el parámetro a es igual al parámetro b . Los valores de los parámetros de celda del MgB_2 determinados experimentalmente son $a = 3.086 \text{ \AA}$ y $c = 3.524 \text{ \AA}$ [7].

Ahora, con respecto al compuesto $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ en el cual gradualmente se sustituye al Mg por Al, diferentes grupos de investigación han observado que al aumentar la concentración de Al el parámetro de red c decrece a mayor razón que el parámetro a (figura 2.2). Este comportamiento sugiere que los parámetros estructurales son particularmente importantes para la superconductividad del MgB_2 [8], ya que paralelamente a esta disminución de los parámetros estructurales, y por ende del volumen, también ha sido reportada la disminución de la temperatura crítica superconductora para este material al aumentar la concentración de aluminio (x) [6,10]. Actualmente se sabe que la superconductividad desaparece para una concentración de Al mayor a 0.5 ($x > 0.5$) [11,12].

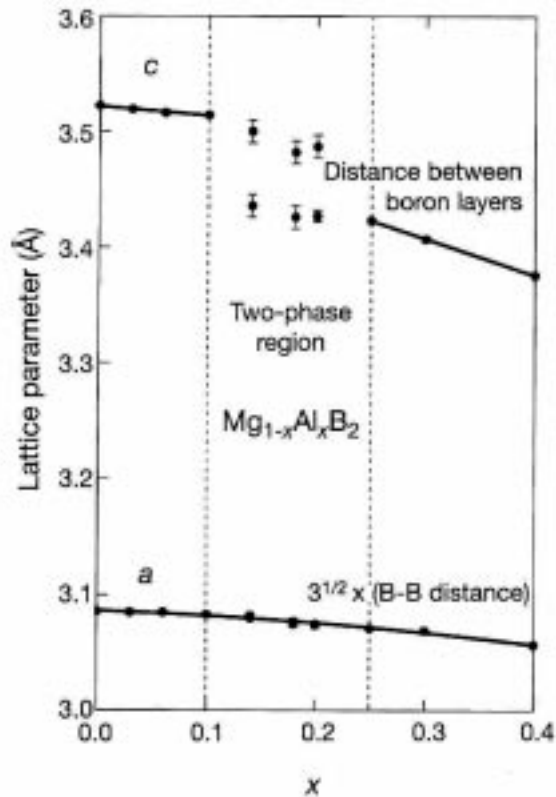


Figura 2.2. Variación de los parámetros de red para el sistema $Mg_{1-x}Al_xB_2$ [6].

Como se puede apreciar en la figura 2.2, para el rango de $0.1 \leq x \leq 0.25$ existe la presencia de dos fases metaestables para este material, una rica en aluminio y otra rica en magnesio [6]. Esto es un efecto de las técnicas de preparación del material y es evidente que en un estudio teórico al tratarse con condiciones ideales no se observarían tales efectos, los cuales son propios de la realidad física. Como veremos mas adelante la zona de interés de este trabajo es para $x \geq 0.3$, por lo que la presencia de la zona de dos fases no interfiere en los objetivos de este estudio.

Recientemente ha sido demostrado que para el rango de $0 \leq x \leq 0.6$ el espectro Raman del $Mg_{1-x}Al_xB_2$ [11,12] muestra una pronunciada discontinuidad en la frecuencia del modo fonónico E_{2g}

para una concentración de aproximadamente 0.3, lo cual correlaciona con un cambio de pendiente en el comportamiento de la T_c con respecto a la concentración de Al en el sistema de estudio [6,11,12]. Es importante mencionar que el modo E_{2g} corresponde a un movimiento en los planos de boro y se ha demostrado que este modo es fundamental para explicar la superconductividad del MgB_2 .

2.3 Propiedades electrónicas y magnéticas.

Otro de los aspectos de estudio en el MgB_2 es su estructura electrónica, debido a que según la teoría BCS los parámetros importantes que rigen la superconductividad en un material es qué tan ligeros son los elementos que lo componen, el valor de la densidad de estados al nivel de Fermi y la magnitud del acoplamiento electrón-fonón. Por lo que, mientras más ligeros sean los elementos y por lo tanto mayores frecuencias fonónicas, la densidad de estados sea alta y halla un acoplamiento suficientemente fuerte, el material tenderá a presentar el estado superconductor con una mayor temperatura crítica.

En trabajos recientes se ha encontrado que las características principales en este material, son; la pequeña masa del boro, el material muestra una densidad de estados electrónicos aceptable y posee un fuerte enlace covalente entre boros, esto último genera un fuerte acoplamiento electrón-fonón. Más aún, los electrones alrededor del nivel de Fermi son predominantemente del B, además en los planos de B los enlaces covalentes son tipo σ formados por los orbitales p_x - p_y y coexisten con enlaces metálicos formados entre los planos de B y Mg [13,14]. También se han hecho análisis de la estructura de bandas electrónicas, las cuales muestran el carácter de los enlaces del B, como se puede

ver en la figura 2.3, en la cual se muestra la contribución de los estados p_z y los estados p_x-p_y predominantes en el boro. De la figura podemos observar que dos bandas p_x-p_y cruzan el nivel de Fermi (cerca del punto Γ y el punto A), las cuales presentan un comportamiento degenerado en el camino Γ -A. Al representar la superficie de Fermi propia de la estructura de bandas se observan las zonas o superficies propias de cada banda o estado electrónico para el MgB_2 , como podemos apreciar en la figura 2.4. La superficie de Fermi está constituida por una superficie casi cilíndrica, la cual corresponde a la banda de huecos en los planos de boro (enlace σ), la red tubular que toca al punto K la cual también tiene carácter de huecos como portadores, y también por la segunda superficie tubular con carácter de electrones [14].

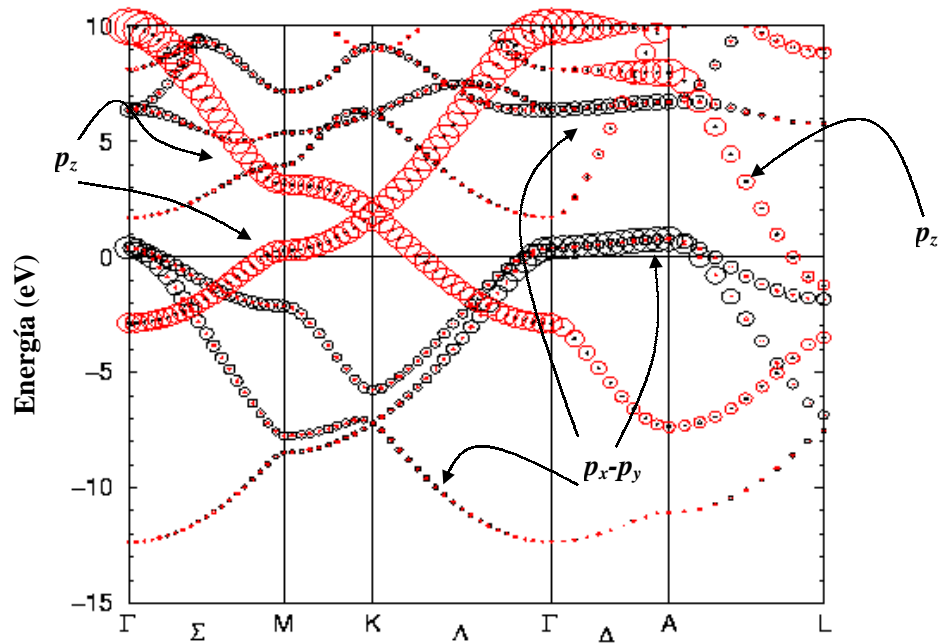


Figura 2.3 Estructura de bandas para el MgB_2 ; enfatizando el carácter p de los orbitales en el B. El radio de los círculos claros (oscuros) son proporcionales al carácter p_z (p_x-p_y) de los orbitales del B.

También se realizaron estudios de la densidad de estados electrónicos (DOS, por sus siglas en inglés), con lo cual se entiende que el MgB_2 es esencialmente un material a base de boro (elemento primordial en la superconductividad presente en este material) con comportamiento metálico, cuyos elementos están unidos por enlaces covalentes (entre los boros, B-B) y por enlaces metálicos (entre boro y magnesio, B-Mg), además de que los portadores mayoritarios en los planos de boro de este material no son electrones, sino huecos [14].

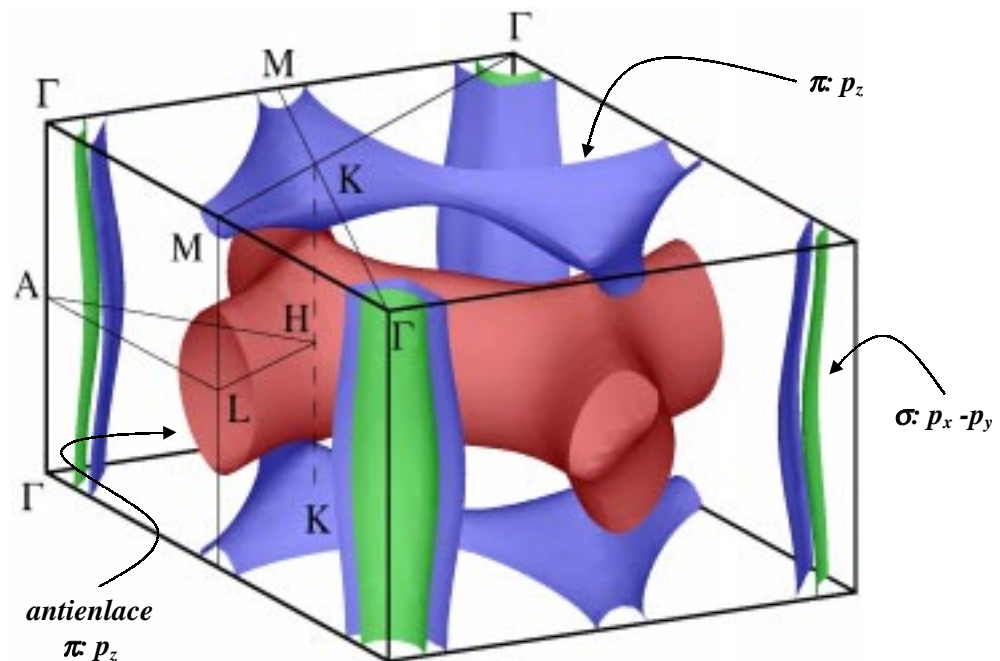


Figura 2.4 Superficie de Fermi del MgB_2 . Las superficies cilíndricas (propias de los huecos) provienen del enlace $\sigma: p_x-p_y$ en los planos de boro. La red tubular ubicada en la parte inferior y superior (huecos) viene del enlace π formado por los orbitales p_z y la red tubular ubicada en el centro (electrones) proviene del antienlace π .

De acuerdo al análisis hecho en trabajos anteriores de los cálculos de estructura de bandas del MgB_2 , la adición de electrones reduce la densidad de estados al nivel de Fermi [15]. En el esquema

de la aproximación de banda rígida (la cual consiste de un simple corrimiento del nivel de Fermi en la densidad de estados), An y Pickett [15] analizaron el efecto de adición de aluminio en la densidad de estados utilizando la aproximación de banda rígida, y encontraron que la DOS al nivel de Fermi se desploma (cae abruptamente) para una concentración de Al de $x = 0.25$ [15]. En este trabajo, los efectos observados por la adición de Al en el material $Mg_{1-x}Al_xB_2$ son interpretados cualitativamente como un efecto del llenado de la banda σ (la banda en el camino Γ -A de la estructura de bandas electrónicas). Sin, embargo con la aproximación de la banda rígida no es posible hacer un análisis cuantitativo del efecto de la adición de electrones en las propiedades electrónicas del material.

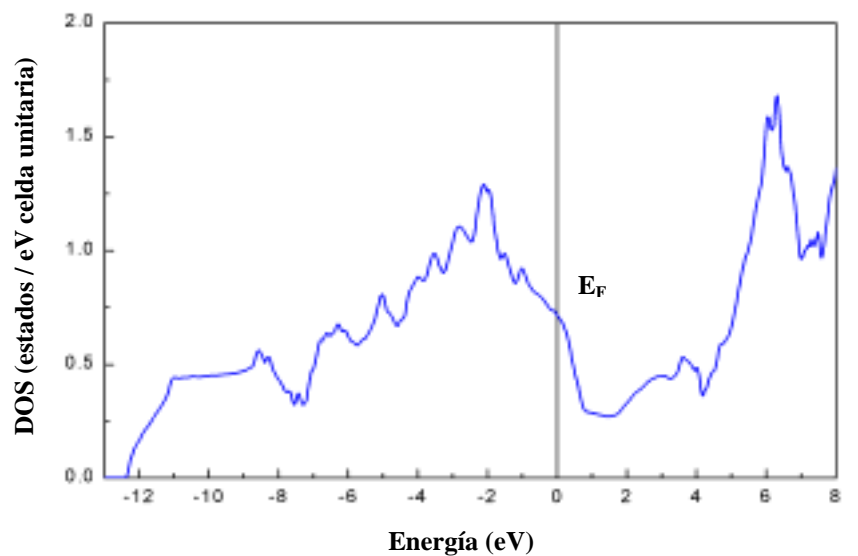


Figura 2.5 Densidad de estados electrónicas para del MgB_2 . E_F representa al nivel de Fermi.

Mediciones de la susceptibilidad magnética en el $Mg_{1-x}Al_xB_2$ (figura 2.6) han mostrado que la adición de electrones afecta negativamente por unos cuantos grados a la T_c para una concentración de 10% de aluminio [6]. También se han hecho experimentos para medir el poder termoeléctrico, S , en función de la temperatura en el $Mg_{1-x}Al_xB_2$ para el rango de $0 \leq x \leq 0.1$. Los datos revelaron una

dependencia lineal de S con respecto a la temperatura desde T_c hasta $T_0 \approx 160$ K. Al añadir electrones al material se encontró que la pendiente de la curva $S(T)$ aumenta, además de que el valor de la pendiente siempre es positivo. También se encontró que hay desviaciones de la curva lineal a concentraciones de aluminio mayores de 0.1. Estos resultados indican cambios en la superficie de Fermi debido a la adición de electrones [16].

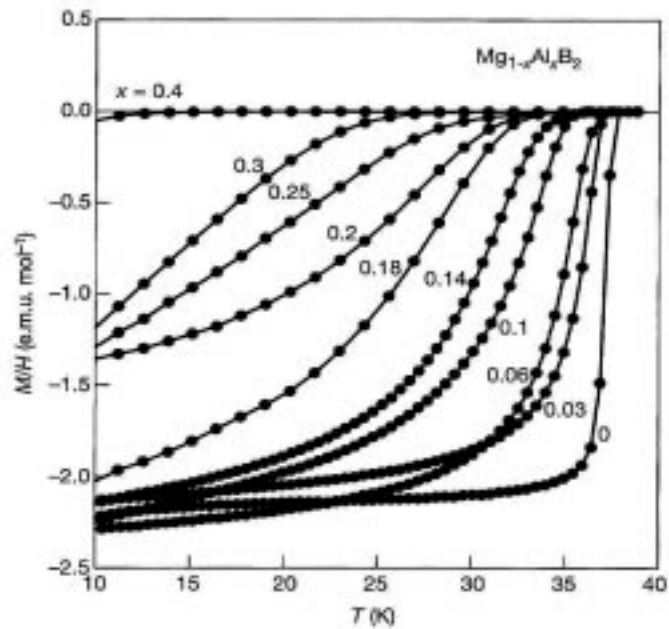


Figura 2.6 Magnetización del $Mg_{1-x}Al_xB_2$ como función de la temperatura para diferentes concentraciones de Al. Se puede apreciar que el cambio abrupto al estado superconductor se va atenuando con la adición de Al.

2.4 Propiedades superconductoras.

En este apartado mencionaré algunas de las propiedades superconductoras del MgB_2 , haciendo hincapié en el comportamiento de la T_c con respecto a la adición de Al. Posteriormente me

concentraré en el MgB_2 , en el contexto de la importancia de este material desde el punto de vista tecnológico.

Como he mencionado en el primer capítulo, el MgB_2 tiene la T_c más alta para este tipo de compuestos (intermetálicos). Ahora, con respecto al $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$, se han hecho estudios experimentales del comportamiento de la T_c con respecto a la concentración de Al y se ha reportado un decremento de la T_c que se puede considerar lineal por regiones, es decir, para concentraciones de Al menores a 0.3 tiene un comportamiento lineal con cierta pendiente, y después de $x \approx 0.3$ presenta un aumento de pendiente. En la figura 2.7 se muestran los datos experimentales de T_c como función de x , los valores fueron tomados de la referencia 11, donde se aprecia un cambio abrupto alrededor de $x = 0.3$ y también que la T_c cae a cero para concentraciones mayores a $x = 0.5$.

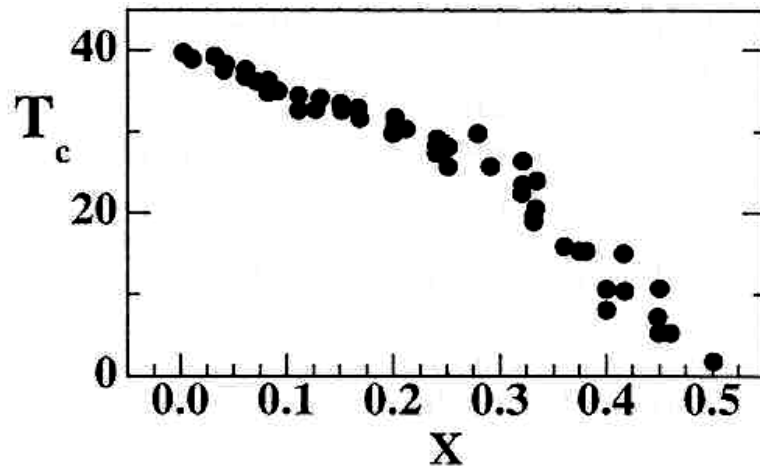


Figura 2.7 Temperatura crítica (T_c) en función de la concentración de Al para $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$.

- Coeficiente Hall

Existen trabajos con respecto a mediciones del coeficiente Hall las cuales se han hecho para muestras policristalinas [17], películas delgadas orientadas en la dirección c y películas delgadas sin dirección preferencial [18]. Todos los reportes concuerdan en que el coeficiente Hall (R_H) en el estado normal es positivo, lo que indica que los portadores de carga en el MgB_2 son huecos con una densidad de portadores a 300 K entre 1.7 y 2.8×10^{23} huecos/cm³. Este valor de la densidad de huecos en el MgB_2 es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que la densidad de portadores para los superconductores a base de Nb_3Ge y los cupratos.

- Efecto isotópico

Se ha reportado mediciones del efecto isotópico para el MgB_2 , tanto para el B como para el Mg, encontrándose que el efecto isotópico es mayor para el B que para el Mg, siendo $\alpha_B = 0.26-0.30$ [19] y $\alpha_{Mg} = 0.02$ [20], respectivamente. El hecho de que α_B sea mayor que α_{Mg} indica que los fonones asociados con las vibraciones de los planos de B juega un rol muy importante en la superconductividad del MgB_2 .

- Campo crítico

Como he mencionado antes, el campo crítico de un material superconductor es una de las propiedades más importantes, ya que es el campo por encima del cual el material deja de tener el comportamiento superconductor. Ahora, como el MgB_2 es un material tipo II, presenta un campo

crítico superior y otro inferior, los cuales han sido determinados por diversos grupos de investigación. Mediciones del campo crítico superior (H_{c2}) con respecto a la temperatura han sido realizadas, encontrando un amplio rango de valores que van desde 2.5 T hasta 32 T [21]. Cabe mencionar que los valores más altos reportados de H_{c2} han sido para muestras preparadas en películas delgadas (39 T) [22]. También han sido reportados valores para el campo crítico inferior (H_{c1}), los cuales van desde 25 hasta 48 mT [23].

- Longitud de coherencia

La longitud de coherencia (ξ) se define como la longitud mínima de una zona de transición entre el estado superconductor y el estado normal, que puede penetrar un mismo material superconductor cuando se le aplica un campo magnético variable espacialmente a lo largo del material desde cero hasta $H > H_c$. Los valores medidos de la longitud de coherencia en los planos *ab* (planos de B o Mg) está entre 3.7 y 12.8 nm, mientras que la longitud de coherencia en la dirección perpendicular a los planos tiene valores entre 1.6 y 5.0 nm [8].

- Corriente crítica

Se han hecho mediciones de corriente crítica (J_c) en una variedad de muestras de MgB_2 , como cintas, cables, películas delgadas y policristales. Para muestras policristalinas se han reportado valores de J_c por arriba de 10^6 A/cm² sin aplicación de campos magnéticos externos. En un campo aplicado de 6 T se han medido corrientes que se mantienen por arriba de 10^4 A/cm², mientras que

para 10 T el valor de la J_c permanece aproximadamente alrededor de 10^2 A/cm² [24]. Para mediciones hechas en cintas y cables se ha encontrado que en ausencia de campo magnético la corriente crítica es menor que aquella medida en las muestras policristalinas (6×10^5 A/cm²). Sin embargo, cuando se aumenta el campo magnético aplicado, la corriente crítica no decrece tanto en muestras en forma de cintas y cables como en las policristalinas ($J_c(5\text{ T}) > 10^5$ A/cm²). La mayor J_c medida para este material la presenta en forma de películas, excediendo 1×10^6 A/cm² en algunas mediciones hechas en muestras de películas delgadas de MgB₂ [25].

Por todo lo señalado anteriormente, el MgB₂ tiene un potencial enorme para aplicaciones tecnológicas y microelectrónica que involucre dispositivos que trabajen a altas corrientes y grandes campos magnéticos. Además, muchos dispositivos serán más sencillos de elaborar que aquellos fabricados con superconductores de alta T_c (como los cupratos), teniendo el mismo desempeño que los hechos a base de Nb, pero trabajando a temperaturas mayores.

En este capítulo se presentó una revisión de las propiedades electrónicas y estructurales del Mg_{1-x}Al_xB₂, mencionando las mismas propiedades para el MgB₂ para poder tener un punto de referencia al momento de analizar y entender el sistema que es objeto de estudio de la presente tesis. También se presentó una revisión sobre las propiedades características del MgB₂, las cuales indican que este compuesto representa una de las mayores promesas de nuestros días en lo que se refiere a la aplicación tecnológica.

En el capítulo siguiente expongo la metodología utilizada para poder realizar y llevar a cabo el objetivo de esta tesis; analizando desde la teoría que sustenta el método de cálculo hasta los detalles numéricos de la serie de cálculos realizados.

Capítulo 3:
Metodología: Teoría del Funcional de la
Densidad

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA: TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

3.1 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 de 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 de considerar a la nube electrónica como un problema de un solo 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 mecánica estadística tales como métodos cuánticos de Monte Carlo. En esta tesis utilizo 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

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3.1)$$

asumiendo la aproximación Born-Oppenheimer, la cual considera los núcleos fijos y la nube electrónica alrededor de estos mismos núcleos. 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 ecuación (3.1) corresponden a la energía cinética y al potencial externo, respectivamente. Ahora, si solucionáramos la ecuación anterior sólo con los términos del Hamiltoniano mencionados hasta aquí, hallaríamos la energía debida a la interacción, principalmente, de los electrones con los núcleos, pero faltaría incluir en el Hamiltoniano la parte que corresponde a la interacción entre los electrones, la cual viene dada como el tercer término en el Hamiltoniano de la ecuación (3.1).

Aunque la ecuación (3.1) no considere la naturaleza del espín para simplificarla (como se puede apreciar), es aún imposible resolver la ecuación para casos generales. Esto se debe a que la función de onda, o autofunción, Ψ depende de $3N$ coordenadas de posición, además, debido al término de interacción electrón-electrón, no es posible simplificar la ecuación a ecuaciones de dimensiones más reducidas. Sin embargo, muchas de las propiedades de un material, u observables experimentales, dependen solamente de la densidad electrónica, la cual está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.2)$$

Por tanto, calculando Ψ se está obteniendo demasiada información detallada de la que es realmente necesaria en cualquier aplicación práctica, además de que el costo en tiempo de cómputo se incrementa de manera sustancial o importante. Por lo que sería necesario 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 [26]. 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 [27,28], Hohenberg y Kohn [29] 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 $\rho(\mathbf{r})$.

Recordando que la energía (E en la ecuación 3.1) 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

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.3)$$

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

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.4)$$

Hohenberg y Kohn comprueban también que cualquier función de prueba, digamos $\rho'(\mathbf{r})$, que satisface la ecuación (3.4) cumple con

$$E[\rho'(\mathbf{r})] \geq E[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.5)$$

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 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 exacta que deben tomar los funcionales, y hasta la fecha aún no existen funcionales generales exactos.

3.2 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 [30] proponen 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 proponen la inclusión de un nuevo término en el Hamiltoniano, el cual toma en cuenta la interacción de intercambio-correlación (x_c , por sus siglas en inglés) con el hueco que cada electrón lleva consigo mismo. La parte de intercambio viene del principio de exclusión de Pauli, y la de correlación proviene de la relación que existe entre el electrón y el hueco que se le asocia a éste cuando está viajando o en movimiento.

Kohn y Sham demostraron que el funcional de la energía del estado base se puede escribir como

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_C(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \xi_{xc}[\rho] \quad (3.6)$$

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:

$$\frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \int V_C(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

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

La ecuación (3.6) se resuelve aplicando el principio variacional expresado en la ecuación (3.5), incluyendo además la restricción dada por la ecuación (3.4) vía un multiplicador de Lagrange [30], lo cual se expresa como

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[E - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \quad (3.8)$$

lo cual conduce a la ecuación de Euler-Lagrange [30]

$$\frac{\delta T}{\delta \rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta \xi_{xc}}{\delta \rho} = \mu \quad (3.9)$$

donde el multiplicador de Lagrange μ corresponde al potencial químico.

Ahora, 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 (3.9) es entonces

$$\frac{\delta T'}{\delta \rho} + V_{eff}(\mathbf{r}) = \mu \quad (3.10)$$

en donde se ha introducido la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes T' , las cuales llamaré en adelante como cuasi-partículas, para poder diferenciarlas de las partículas del sistema real. Ahora, V_{eff} viene dado como

$$\begin{aligned} V_{eff}(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta \xi_{xc}}{\delta \rho} + \left(\frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta T'}{\delta \rho} \right) \\ V_{eff}(\mathbf{r}) &\equiv V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

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

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \xi_{xc}}{\delta \rho} + \left(\frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta T'}{\delta \rho} \right) \quad (3.12)$$

La ventaja de introducir el concepto de cuasi-partículas es de que para este sistema sí podemos resolver la ecuación de Schrödinger, la cual puede ser separada en N ecuaciones de partículas independientes de la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

donde ψ_i 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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.14)$$

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. Por lo

que se tiene que aproximar por medio de un método iterativo, el cual comienza tomando una densidad electrónica de inicio y de ahí construyendo el potencial V_{eff} , el cual empleamos en la ecuación (3.13) para poder hallar los orbitales ψ_i , con los cuales hallamos utilizando la ecuación (3.14) una nueva densidad electrónica. Este proceso se detendrá cuando la densidad de entrada y salida sean similares, dentro de algún criterio de convergencia (el cual puede ser la carga o la energía total, por ejemplo), con lo que obtendremos una buena aproximación al sistema real por medio del sistema de quasi-partículas.

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

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_C(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \xi_{xc}[\rho] \quad (3.15)$$

Utilizando las ecuaciones (3.11) y (3.13) se puede expresar la energía total de la ecuación (3.15) de la siguiente manera:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (3.16)$$

en donde he definido $E_{xc} = \xi_{xc} + (T - T')$. Lo anterior indica que la suma de energías de las partículas individuales se encuentra modificada por la contribución debida a la interacción electrón-electrón.

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 demás términos de la expresión de la energía (ecuación (3.16)). Por ello se utilizan diferentes aproximaciones para poder determinar la energía de intercambio-correlación (E_{xc}).

En este estudio se utiliza la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [2], la cual expresa la energía de intercambio-correlación de la siguiente manera

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

en donde $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ es la densidad de energía de intercambio-correlación, la cual depende tanto de la densidad local de carga, como de la variación de la misma alrededor de tal valor local. Cálculos basados en esta aproximación han sido reportados para una amplia variedad de materiales y con diferentes parametrizaciones, aquí se utilizó la conocida como GGA-PBE96 propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof en 1996 [2].

3.3 El método LAPW.

Como había mencionado antes, las ecuaciones de Kohn-Sham no pueden ser resueltas de manera exacta, por lo que se requieren de aproximaciones. La gran mayoría de los métodos para resolver tales ecuaciones en la Teoría del Funcional de la Densidad se basan en la expansión de las autofunciones ψ_i en alguna base. El método que se utilizó en este trabajo es el de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW, por sus siglas en inglés), el cual aprovecha que el potencial se puede dividir en dos regiones. La primera de estas regiones corresponde a la zona más cercana al núcleo atómico, donde el potencial se asemeja al del átomo aislado, el cual es aproximadamente esférico. La segunda región es la que se encuentra entre los átomos, 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 dentro de las esferas centradas en los átomos y ondas planas en la región intersticial. 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 3.1.

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

$$\phi_{k_n} = \begin{cases} \frac{1}{\omega^{1/2}} e^{ik \cdot r} & \text{fuera de la esfera} \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} u_l'(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \text{dentro de la esfera} \end{cases} \quad (3.18)$$

donde $u_l(r, E_l)$ es la solución radial de la ecuación de Kohn-Sham para una energía fija E_l y $u_l'(r, E_l)$ es la derivada tomada a la misma energía. Los coeficientes A_{lm} y B_{lm} son funciones de 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 $k_n = k + K_n$, donde K_n son los vectores de la red recíproca y k es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin.

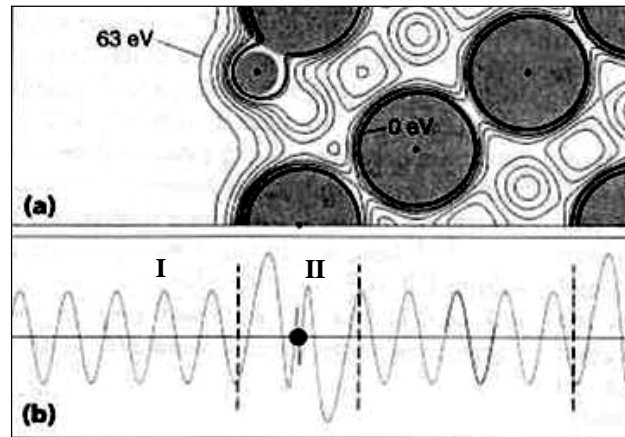


Figura 3.1 Regiones en las que se divide al material en el método LAPW. En (a) tenemos un esquema donde se muestra la división de estas zonas en un mapa de densidad de carga. En (b) tenemos la división representada en términos de funciones: I – ondas planas y II - orbitales atómicas .

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

$$\Psi_k = \sum_n c_n \phi_{k_n} \quad (3.19)$$

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K(r) e^{iKr}; & \text{fuera de la esfera} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r); & \text{dentro de la esfera} \end{cases} \quad (3.20)$$

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 se le llama LAPW con potencial completo (FP-LAPW).

3.4 La Aproximación del Cristal Virtual.

Para poder simular la aleación $Mg_{1-x}Al_xB_2$ en la cual se sustituye gradualmente Mg por Al, utilizaremos la Aproximación del Cristal Virtual (VCA por sus siglas en inglés). Esta aproximación consta en sustituir una fracción del material (un elemento constitutivo del compuesto) por otro con el cual queremos contaminar al material original o de partida. Se espera que esta aproximación funcione bien cuando los elementos que estamos manipulando sean vecinos próximos en la tabla periódica. Por ejemplo, consideremos que tenemos el material AC y queremos contaminarlo con el elemento B. Al hacer la sustitución parcial nuestro material quedaría con la siguiente configuración: $A_{1-x}B_xC$, en donde A y B deben ser vecinos próximos en la tabla periódica, para que nuestra

aproximación sea válida. En este caso se estudia al $Mg_{1-x}Al_xB_2$, como podemos ver Al ($Z = 13$) es vecino de Mg ($Z = 12$) en la tabla periódica. El Al tiene solamente un electrón más que Mg, por lo tanto en este caso se puede aplicar la Aproximación del Cristal Virtual.

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 en el material que las que estarían presentes en la aleación real. En el sistema $Mg_{1-x}Al_xB_2$ se tiene una sustitución aleatoria de átomos de Mg por Al en los sitios de la red; en cambio, con el VCA se tiene una configuración equivalente, electrónicamente hablando, en las posiciones de los átomos de Mg, ubicando ahí el pseudoátomo con una carga fraccionaria $Z = 12 + x$, donde x representa la fracción del aluminio en el compuesto [3,4].

3.5 Detalles del cálculo numérico.

El cálculo de energía total se llevó a cabo empleando el código computacional WIEN97 [5]. Este programa implementa el método FP-LAPW [1] para determinar las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham. Para este trabajo se utilizó la Aproximación del Gradiente Generalizado versión PBE96 (GGA-PBE96) [2]. Para poder lograr ese objetivo se necesitan controlar algunos parámetros numéricos, tales como la energía de corte, dada por $R_{mt} \cdot K_{max}$ donde R_{mt} es el radio de la esfera que se va a considerar para la zona dentro del 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 $R_{mt} \cdot K_{max} = 9$. El cálculo se realizó de manera autoconsistente, con un criterio de convergencia dado por la

energía total, el cual era de que la diferencia entre el valor de entrada y el de salida de 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 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 en la irreducible de la primera zona de Brillouin para la integración numérica. 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 llega a un valor en el cual el valor de 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 he determinado para la estructura del material en cuestión como de 2,197 puntos k en la PZB. Para este número de puntos k en la PZB, el número de puntos en la irreducible es diferente, en el caso de la estructura presentada por el material, corresponde a 144 puntos en la irreducible de la primera zona de Brillouin (IPZB). 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 $R_{mt} = 1.8$ u.a. para el magnesio (Mg) y $R_{mt} = 1.5$ u.a. para el boro (B), en donde una u.a. (unidad atómica) corresponde al radio de Bohr del átomo de hidrógeno (0.521772 \AA).

Capítulo 4:
**Resultados: propiedades estructurales y
electrónicas del $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$**

CAPÍTULO 4. RESULTADOS: PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$

4.1 Introducción.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos para el compuesto superconductor $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ aplicando la metodología descrita en el capítulo 3. En el apartado 4.2 se exponen los resultados de las propiedades estructurales (volumen, c , a y c/a) en función de la concentración de aluminio (x), el comportamiento de las propiedades estructurales es explicado en términos de las propiedades electrónicas. El análisis de la estructura electrónica se encuentra en el apartado 4.3, cantidades tales como la densidad de carga, densidad de estados, estructura de bandas electrónicas y superficie de Fermi. Todas las cantidades fueron calculadas para cada concentración de Al en el sistema $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ (0.00, 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.50 y 0.60). Al final del capítulo se presenta una discusión de los resultados, tanto estructurales como electrónicos, y la relación entre ellos y la concentración de aluminio (x).

4.2 Volumen de equilibrio y parámetros de red.

Como se mencionó anteriormente, para cada concentración se optimizaron los parámetros de red (a y c). Esto significa que los valores aquí reportados fueron obtenidos sin ningún parámetro experimental, fueron obtenidos buscando los parámetros que generan la mínima energía en una

mallas de 7×7 , construida con 7 valores de c/a para cada 7 valores de V , este proceso se realizó para cada concentración, dando como resultado el volumen óptimo (el de menor energía de acuerdo al criterio de convergencia, como se explicó en el capítulo 3).

Los valores de c , a y volumen óptimos para cada concentración se presentan en la Tabla 4.1. Estos mismos valores son graficados para una mejor apreciación de las tendencias existentes en los diferentes parámetros estructurales. En la figura 4.1 se muestran los parámetros de red calculados (a y c) para el $Mg_{1-x}Al_xB_2$ en el rango $0 \leq x \leq 0.6$, donde se puede observar que ambos parámetros, a y c , decrecen con la concentración de Al, tal y como ocurre en estudios experimentales recientes [6,10]. Para poder realizar una comparación directa con datos experimentales, en la figura 4.1 se han incluido los datos de Slusky *et al.* [6], como se puede ver el cambio en el parámetro a en función de la concentración de Al observado experimentalmente es muy bien reproducido por nuestros cálculos, utilizando la Aproximación de Cristal Virtual (VCA).

Tabla 4.1. Parámetros de red calculados (a , c , c/a y V) para cada concentración de Al (x) para el $Mg_{1-x}Al_xB_2$.

x	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
0.00	3.083	3.526	1.144	29.02
0.10	3.076	3.486	1.133	28.56
0.20	3.072	3.448	1.122	28.18
0.25	3.070	3.424	1.116	27.95
0.30	3.063	3.403	1.111	27.65
0.35	3.059	3.386	1.107	27.44
0.40	3.055	3.367	1.102	27.21
0.50	3.047	3.338	1.096	26.84
0.60	3.039	3.315	1.091	26.51

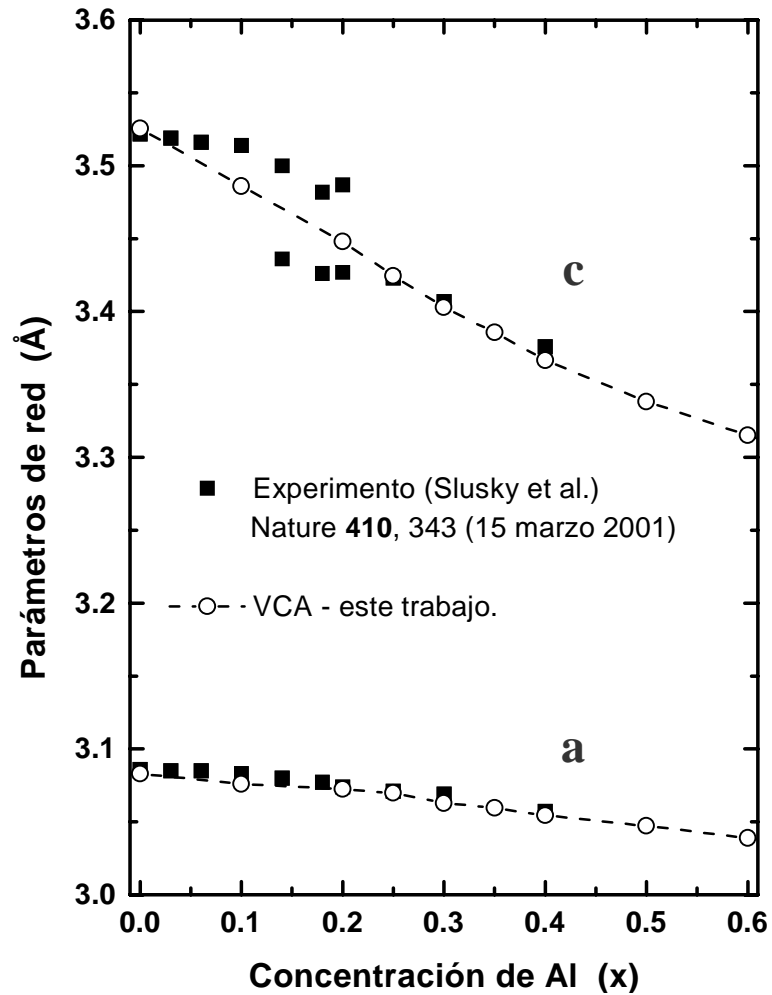


Figura 4.1 Parámetros de red *a* y *c* para el $Mg_{1-x}Al_xB_2$ en función de la concentración de Al (*x*).

Es importante mencionar que en la figura 4.1, para la región $0.1 \leq x \leq 0.2$ existen dos valores experimentales reportados para el parámetro *c* [6], lo cual se debe a la coexistencia de dos fases en esta región (una rica en Mg y otra rica en Al). Es interesante notar que en esta región los valores calculados con VCA reproducen aproximadamente el promedio de estos datos en la región mencionada. Por otro lado, para la región $x > 0.2$ se encuentra muy buen acuerdo entre los datos experimentales y los valores calculados obtenidos con VCA en esta tesis.

Otro aspecto a notar es que aunque ambos parámetros de red (c y a) decrecen monótonamente con la concentración de Al, es interesante observar que la pendiente para c como función de la concentración de Al es más pronunciada que la de a . Para poder apreciar con más claridad la diferencia entre las pendientes de c y a en función de la concentración de Al, en la figura 4.2 se presenta la razón c/a en función de la concentración de Al. Se puede observar que la razón c/a decrece con la concentración de Al, lo cual refleja que el parámetro c posee una pendiente más pronunciada que el parámetro a . Además, podemos notar que a pesar de que c/a se reduce con la concentración de Al, se observa que para todo el rango estudiado se cumple que $c/a > 1$. Esto es, no hay un cambio cualitativo importante de la relación c/a .

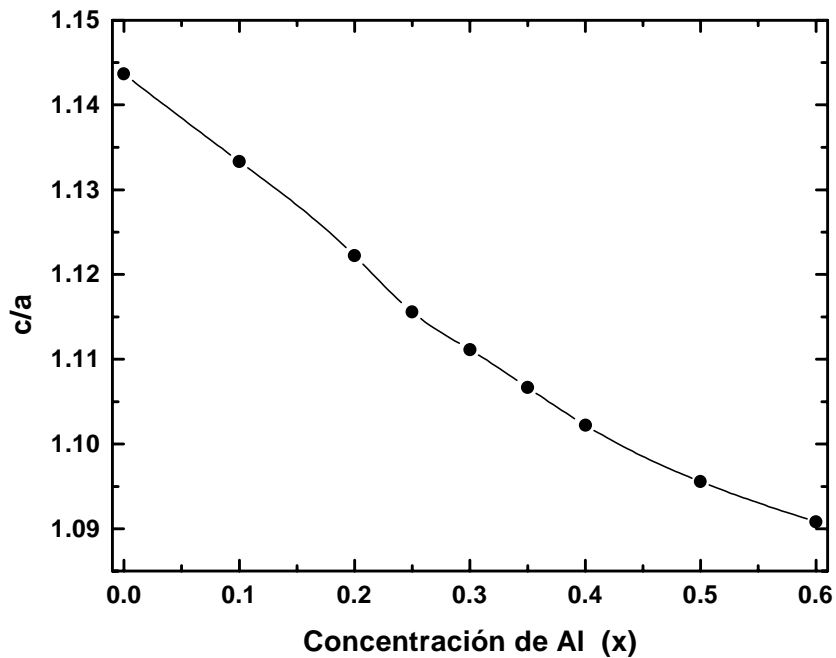


Figura 4.2 Razón c/a para el $Mg_{1-x}Al_xB_2$ en función de la concentración de Al (x).

4.3 Estructura electrónica: densidad de carga, estructura de bandas y superficie de Fermi.

Para poder entender el comportamiento que presentan los parámetros estructurales a y c en términos de las propiedades del enlace químico, se analizó el cambio en la distribución de densidad de carga en función de la concentración de Al.

En la figura 4.3 se muestra la distribución de densidad de carga para el MgB_2 en el plano (110). Los núcleos de Mg están localizados en las esquinas del mapa de densidad de carga y los núcleos de B están localizados en $(1/3, 1/2)$ y $(2/3, 1/2)$, considerando al origen como la esquina inferior izquierda de la figura 4.3. En la figura 4.3 se puede apreciar el enlace σ entre los átomos de B, el cual es altamente covalente y direccionado. Además, existe una gran cantidad de densidad electrónica en la región intersticial, correspondiendo al enlace metálico entre los planos de Mg y B.

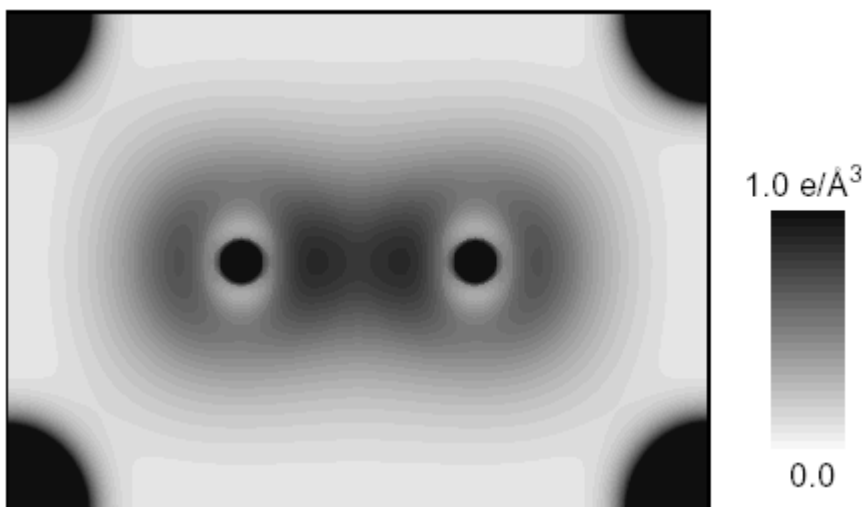


Figura 4.3 Densidad de carga electrónica para el MgB_2 en el plano (110).

Para analizar los efectos que tiene la adición de Al sobre la densidad de carga electrónica, en la figura 4.4 se muestra la diferencia entre las densidades de carga de $Mg_{0.5}Al_{0.5}B_2$ y MgB_2 . Se puede observar que ocurre una transferencia de carga de los iones de Al hacia la región intersticial, la región entre los planos de B y los planos de Mg. La mayoría de esta carga extra proveniente de los átomos de Al está distribuida en la región interplanar, además una fracción importante de la carga se ha transferido a los enlaces π , mientras que sólo una pequeña fracción ha sido transferida a los enlaces σ en los planos de boro. Este importante incremento en la ocupación de los enlaces π con la concentración de Al es la causa del pronunciado decremento de la separación entre los planos del $Mg_{1-x}Al_xB_2$ y por lo tanto del parámetro de red c (el cual es el doble de la distancia interplanar).

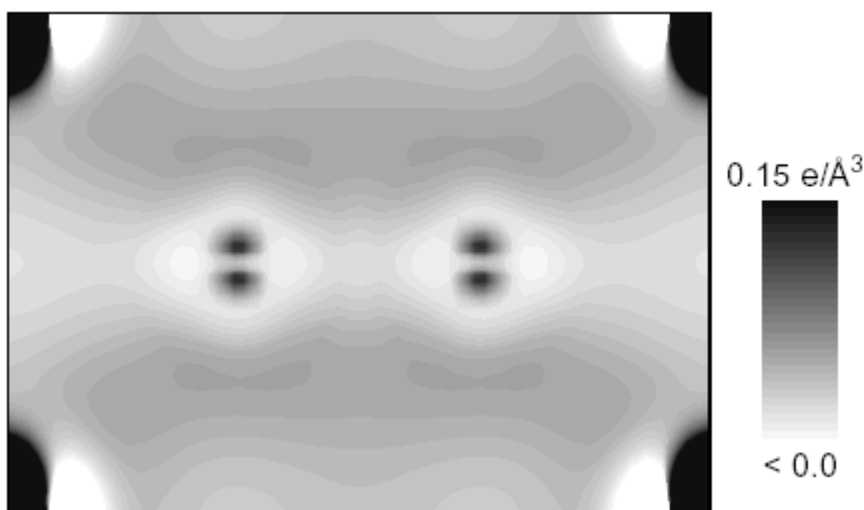


Figura 4.4 Diferencia de densidad de carga electrónica entre $Mg_{0.5}Al_{0.5}B_2$ y MgB_2 .

Otra propiedad electrónica analizada es la densidad de estados electrónicos (DOS, por sus siglas en inglés). La evolución de la DOS calculada para el $Mg_{1-x}Al_xB_2$ como función de la concentración de Al se muestra en la figura 4.5. Podemos ver que la DOS presenta un

ensanchamiento al aumentar la concentración de Al, principalmente como una consecuencia de la reducción del volumen de la celda (ver Tabla 4.1). Además de la reducción de volumen, la adición de electrones desplaza el nivel de Fermi en la DOS a energías más elevadas. Ambos efectos, el ensanchamiento y la adición de electrones, contribuyen a reducir la densidad de estados al nivel de Fermi en el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$.

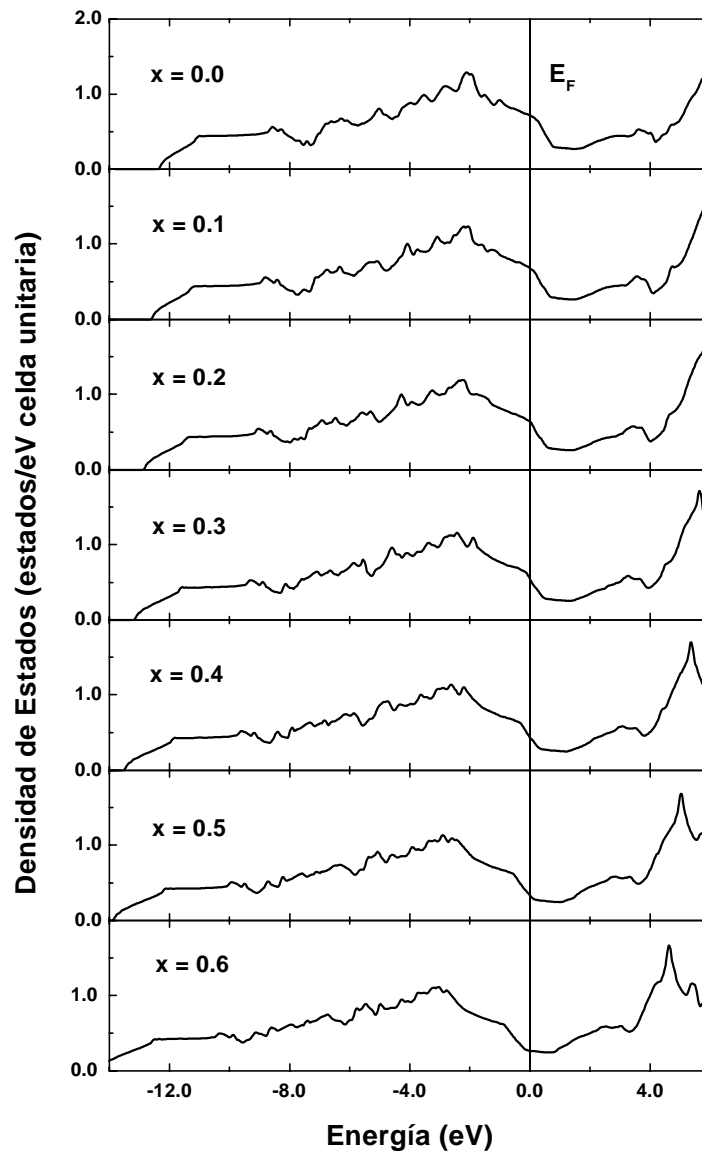


Figura 4.5 Densidad de Estados (DOS) para el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ ($0 \leq x \leq 0.6$).

Para apreciar mejor la relación entre el volumen y la densidad de estados al nivel de Fermi ($N(E_F)$) en la Tabla 4.2, se presentan los valores de ambas propiedades en función de la concentración de Al. Podemos observar que $N(E_F)$ decrece en función de la concentración de Al, desde 0.72 en el MgB_2 ($x = 0.0$), hasta 0.26 estados/eV por celda para el $\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{B}_2$. Por lo tanto, en el marco de la Teoría BCS esta reducción en la densidad de estados al nivel de Fermi explica cualitativamente la reducción de la T_c con respecto a la concentración de Al en el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ [6,10].

Tabla 4.2. Volumen de celda en \AA^3 y densidad de estados al nivel de Fermi $N(E_F)$ en estados/eV celda unitaria en el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$, para cada concentración de Al (x).

x	$V (\text{\AA}^3)$	$N (E_F)$
0.00	29.02	0.72
0.10	28.56	0.68
0.20	28.18	0.64
0.25	27.95	0.60
0.30	27.65	0.55
0.35	27.44	0.48
0.40	27.21	0.43
0.50	26.84	0.33
0.60	26.51	0.26

Para comprender mejor los efectos de la adición de Al en las propiedades electrónicas del MgB_2 , hace falta un análisis cuidadoso de la evolución de la estructura de bandas electrónicas y en particular de la superficie de Fermi asociada a la banda σ , la cual ha resultado ser relevante para la superconductividad presente en el MgB_2 [14,15,31-34], como función de la concentración de Al. Razón por la cual se realiza el análisis siguiente que provee una descripción más detallada y cuantitativa de los efectos de la adición de Al.

En la figura 4.6 se presenta la estructura de bandas electrónicas para el MgB_2 . La banda σ , mencionada anteriormente, proviene de los orbitales s - p del B, los cuales son altamente bidimensionales, con muy poca dispersión a través del camino Γ -A (dirección k_z); esta dispersión puede ser caracterizada por la diferencia de energías entre los puntos E_Γ y E_A . Las energías E_Γ y E_A han sido definidas como las energías que posee la banda σ en el extremo Γ y el extremo A del camino Γ -A, respectivamente (ver figura 4.6). Como se puede apreciar en la figura 4.6, las bandas σ del MgB_2 que están degeneradas en el camino Γ -A, forman una superficie de Fermi que consiste de dos superficies casi cilíndricas que rodean a la línea Γ -A en la primera zona de Brillouin.

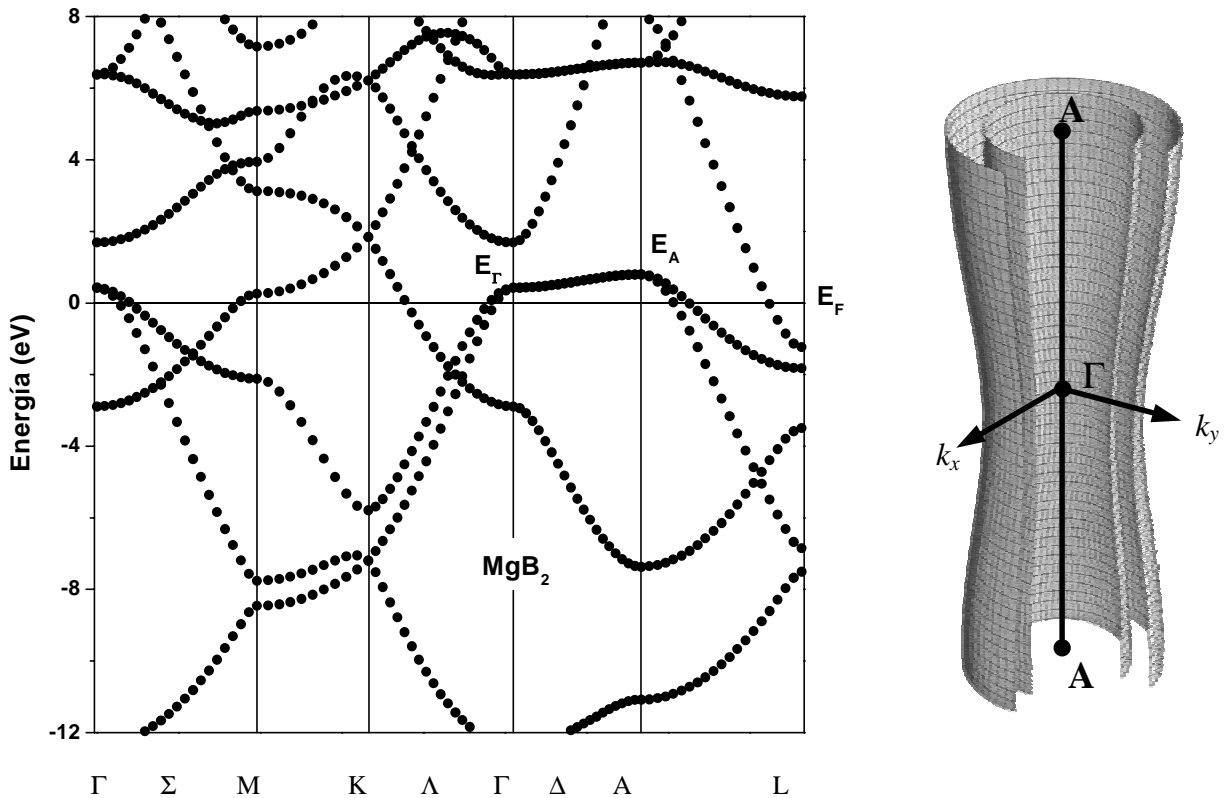


Figura 4.6 Estructura de bandas electrónicas y la superficie de Fermi asociada a la banda σ , para el MgB_2 con los parámetros estructurales calculados.

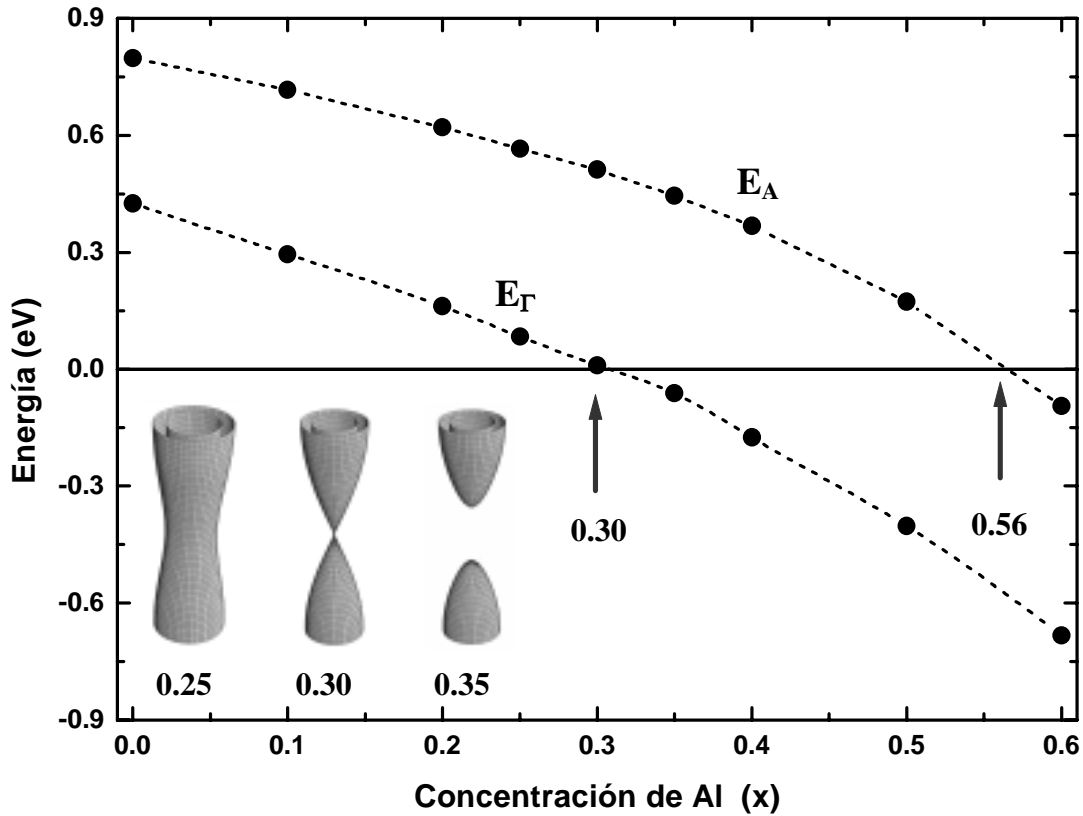


Figura 4.7 Posición de la banda σ en Γ (E_Γ) y en A (E_A) relativas al nivel de Fermi (E_F) para el $Mg_{1-x}Al_xB_2$. Se muestra la superficie de Fermi de la banda σ para las concentraciones de $x = 0.25$, 0.30 y 0.35 .

La dependencia de las energías de la banda σ en Γ (E_Γ) y en A (E_A), relativas a la energía de Fermi (E_F), con respecto a la concentración de Al se puede observar en la figura 4.7. Ambas energías E_Γ y E_A , decrecen monótonamente en función de la concentración de Al. La energía E_Γ alcanza al valor de E_F cuando se tiene una concentración de $x = 0.30$ mientras que la energía E_A llega al valor de E_F para una concentración de $x = 0.56$. Con respecto a la superficie de Fermi correspondiente a la banda σ , se encuentra que los radios de los cilindros decrecen gradualmente con la concentración de Al, y a una concentración crítica de $x = 0.30$, el radio en $k_z = 0$ colapsa y la superficie de Fermi toma

la forma de dos conos opuestos por el vértice. Una vista tridimensional de los cambios en la topología de la superficie de Fermi con respecto a la concentración de Al es presentada en la figura 4.7.

Para la concentración crítica de $x = 0.30$ el nivel de Fermi toca a la banda σ en el punto E_{Γ} , resultando en un colapso del cuello de la superficie de Fermi en $k_z = 0$, lo cual conduce a una transición topológica de una sección cerrada de la superficie de Fermi a una sección abierta de la superficie de Fermi [35]. Para $x > 0.30$ la superficie de Fermi toma la forma de dos conos opuestos por sus vértices, y finalmente desaparece cuando la concentración de Al llega al segundo punto crítico ($x = 0.56$), lo cual ocurre en el momento cuando la banda de huecos ha sido completamente llenada. Estos cambios en la superficie de Fermi asociada a la banda de huecos en el camino Γ -A estarán acompañados por varios tipos de anomalías electrónicas, incluyendo la dinámica de la red (fonones) y propiedades de transporte.

Como se mencionó antes, estudios de espectroscopía Raman en el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ [11,12] han mostrado un considerable cambio en la frecuencia del modo fonónico E_{2g} en $x \approx 0.30$. Además, también ha sido observado un escalón en el comportamiento de la T_c a una concentración de Al de aproximadamente 0.30 [6,11,12]. Estas observaciones tanto en las propiedades estructurales como en las electrónicas parecen estar fuertemente relacionadas al cambio abrupto en la topología de la superficie de Fermi (de cerrada a abierta), lo cual encontramos que ocurre a $x = 0.30$ (ver figura 4.7).

Para poder realizar una comparación más directa entre la evolución de la superficie de Fermi y las propiedades superconductoras del $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$, se calculó el área de la superficie de Fermi asociada a la banda de huecos en el camino Γ -A (A_{FS}) como función de la concentración de Al (x). Cabe mencionar que el área calculada es proporcional a la densidad de huecos al nivel de Fermi (N_σ). A partir del área de la superficie de Fermi y usando la relación $N_\sigma = A_{FS}/24$, se obtuvo para el MgB_2 el valor de $N_\sigma = 0.247$ estados/celda unitaria, el cual está muy cerca del valor calculado despreciando la dispersión en el eje k_z de la banda σ (0.25 estados/celda unitaria) obtenido por An y Pickett [15].

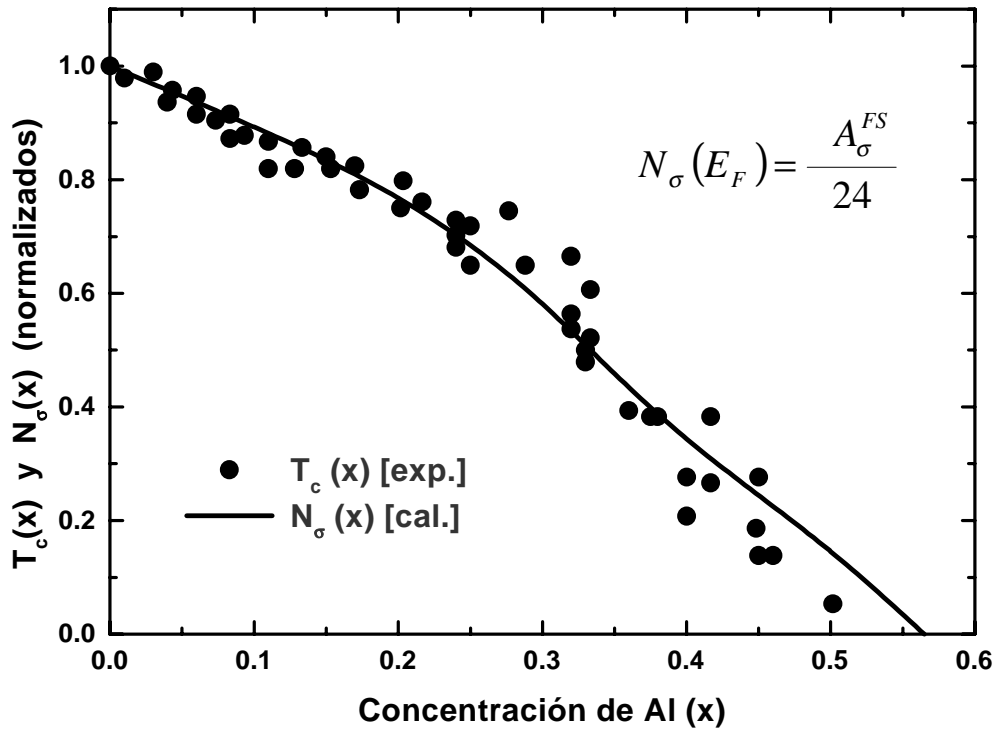


Figura 4.8. Comparación la densidad de huecos normalizada ($N_\sigma(x)/N_\sigma(0)$) calculada vía el área de la superficie de Fermi con la temperatura crítica superconductoras también normalizada ($T_c(x)/T_c(0)$) [11].

En la figura 4.8 se presenta una comparación entre la densidad de huecos normalizada calculada vía el área de la superficie de Fermi ($N_{\sigma}(x)/N_{\sigma}(0)$), donde $N_{\sigma}(0)$ es el valor correspondiente al MgB_2 , y datos experimentales de $T_c(x)$ también normalizados, es decir, divididos entre el valor de $T_c(0)$, la cual corresponde al valor de la T_c para el MgB_2 (39 K). Los datos experimentales de $T_c(x)$ utilizados fueron proveídos por Postorino *et al.* [11]. Podemos observar que para la región de concentraciones bajas ($x \leq 0.25$), antes de la transición topológica de la superficie de Fermi, la caída de la T_c está directamente relacionada al cambio de la densidad de portadores positivos (huecos), lo cual está en acuerdo con resultados experimentales recientes de Kotegawa *et al.* [36]. Sin embargo, en la región para $x > 0.25$ a pesar que el comportamiento de la T_c es seguido por el área de la superficie de Fermi es claro que los cambios en el modo fonónico E_{2g} también contribuyen. Desde este punto de vista, la superficie de Fermi y la temperatura crítica manifiestan el mismo comportamiento con respecto a la concentración de Al en todo el rango ($0 \leq x \leq 0.6$), indicando una relación muy estrecha entre los cambios en la superficie de Fermi asociada a la banda σ y la pérdida de superconductividad en el sistema de diboruro de magnesio con adición de aluminio.

4.4 Discusión de resultados.

En resumen, encontramos que los cálculos de primeros principios usando la Aproximación del Cristal Virtual (VCA) están en muy buen acuerdo con los cambios observados experimentalmente en los parámetros de red (c y a) como función de la concentración de Al (x). El análisis de la densidad de carga electrónica muestra que una importante porción de los electrones que entran al sistema vía

la adición de Al se distribuyen en la región interplanar y sólo una pequeña fracción se ubica en la región entre los boros (B-B), dándonos una explicación del importante cambio que presenta el parámetro de red c y el pequeño cambio en el parámetro a con respecto a la concentración de Al (x).

La superficie de Fermi asociada a la banda de huecos gradualmente colapsa en función de la adición de Al (x), hasta que desaparece para una concentración de $x = 0.56$. Además, se encontró un cambio topológico abrupto en la superficie de Fermi asociada a la banda σ , para una concentración de $x = 0.30$, lo cual correlaciona con un cambio abrupto en la frecuencia de vibración del modo fonónico E_{2g} y con un cambio en la razón de decrecimiento de la T_c en función de la concentración de Al (x). Adicionalmente, la concentración para la cual desaparece la superficie de Fermi ($x = 0.56$), corresponde al rango de concentraciones de Al (0.5-0.6) observado experimentalmente para el cual la $T_c(x)$ desaparece.

Finalmente, encontramos que el comportamiento de la densidad de huecos calculada vía el área de la superficie de Fermi asociada a la banda σ para cada concentración de Al (x) correlaciona con la temperatura crítica superconductora $T_c(x)$. En consecuencia, la pérdida de superconductividad observada en el sistema $Mg_{1-x}Al_xB_2$ puede ser explicada como un resultado del llenado gradual de la banda de huecos en el material.

CONCLUSIONES

1. Encontramos que los cálculos de primeros principios usando la Aproximación del Cristal Virtual (VCA) están en muy buen acuerdo con los cambios observados experimentalmente en los parámetros de red (c y a) como función de la concentración de Al en el sistema $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ ($0 \leq x \leq 0.6$).
2. El análisis de la densidad de carga electrónica muestra que una importante porción de los electrones que entran al sistema vía la adición de Al, se distribuyen en la región interplanar y sólo una pequeña fracción se ubica en la región entre los boros (B-B), dándonos una explicación del cambio importante que presenta el parámetro de red c y el pequeño cambio en el parámetro a con respecto a la concentración de Al (x).
3. La superficie de Fermi asociada a la banda σ gradualmente colapsa en función de la concentración de Al (x), hasta que desaparece para una concentración de $x = 0.56$. Además, se encontró una transición topológica en la superficie de Fermi asociada a la banda σ para una concentración de $x = 0.30$.
4. Mostramos que la densidad de huecos calculada para cada concentración $N_\sigma(x)$ correlaciona con la temperatura crítica superconductora $T_c(x)$, indicando que la pérdida de superconductividad observada en el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ puede ser explicada como un resultado del llenado de la banda de huecos en el material.

APÉNDICE

Implementación de la Aproximación del Cristal Virtual en el código WIEN97.

La metodología para poder realizar la Aproximación del Cristal Virtual en el código WIEN97, 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.

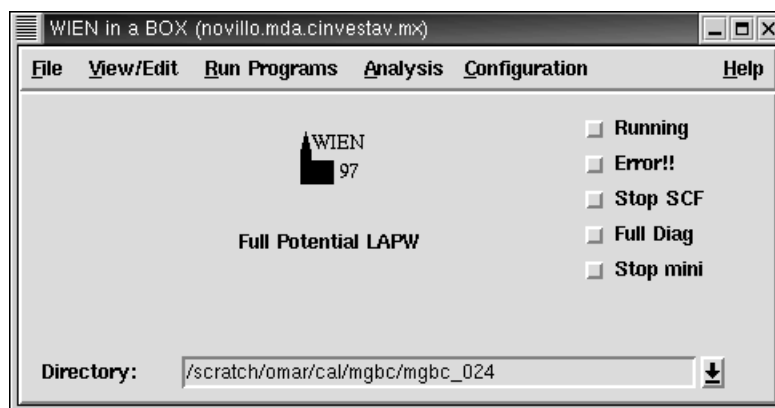


Figura A.1. Interfaz gráfica del código WIEN97.

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 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} , el cual fue mencionado en el capítulo tres de esta tesis y otros parámetros necesarios para la apropiada inicialización de la información estructural. 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. El archivo que se generará al utilizar esta interfaz es el **case.struct**, y es en donde se ubica la información estructural y química del material bajo estudio.

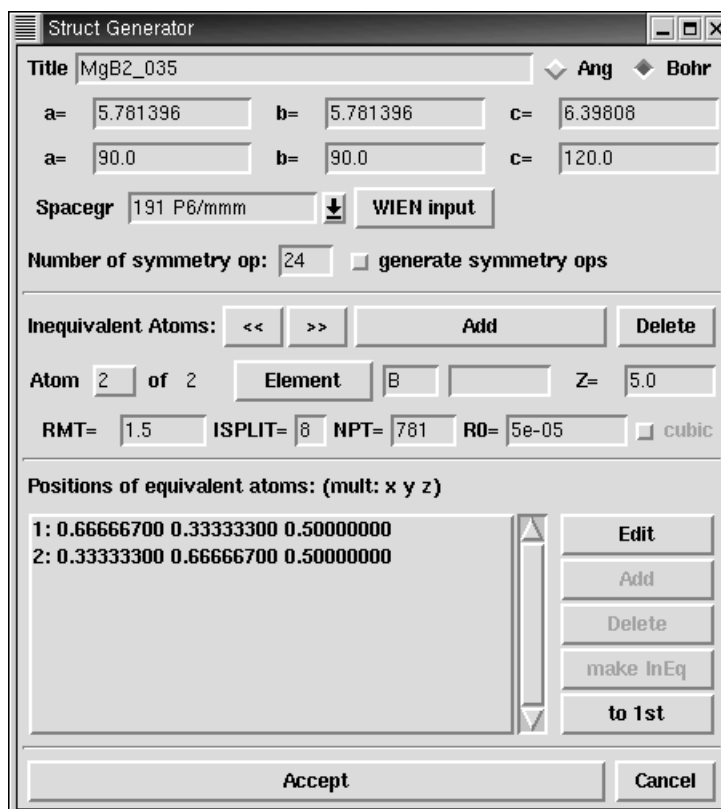


Figura A.2. Interfaz gráfica del submenú Run Programs/Struct Generator en el código WIEN97.

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 submenú *Run Programs/Initialize Calculation*, la cual genera una serie de archivos que son utilizados para poder comenzar con el ciclo de auto-consistencia mencionado en el capítulo 3.

Una vez inicializado el cálculo, se procede con la siguiente metodología para poder aplicar la Aproximación del Cristal Virtual, la cual se encuentra expresada a grandes rasgos en un diagrama de flujo en la figura A.3.

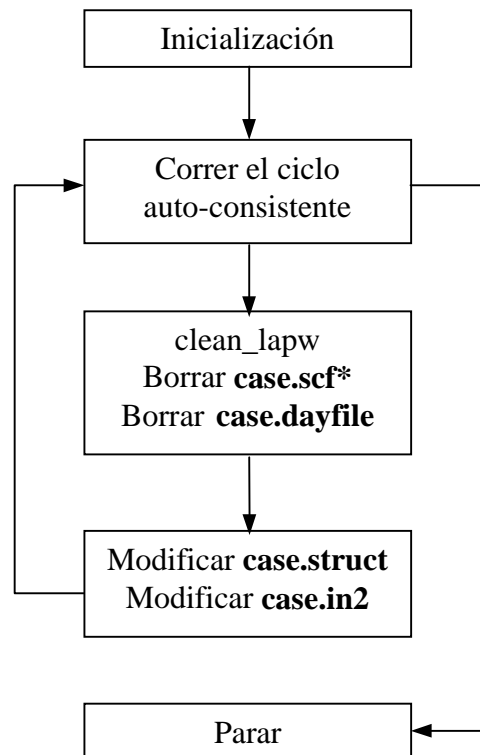


Figura A.3. Diagrama de flujo que representa la metodología a seguir para poder aplicar la Aproximación del Cristal Virtual.

Iniciar el ciclo de auto-consistencia: Se refiere a comenzar el ciclo de autoconsistencia en la manera tradicional, 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 poder empezar el cálculo (como se mencionó en el capítulo 3).

Las siguientes partes constan de la fase de limpieza de archivos para evitar que existan errores al momento de aplicar la Aproximación del Cristal Virtual.

clean_lapw: Una vez que 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 poder realizar la adición de otro elemento.

Borrar los archivos case.scf*: Se necesitan borrar los archivos **case.scf*** para poder eliminar la información del caso que pueda causar error al momento de incluir la adición del otro elemento. El asterisco significa que se van a borrar todos los archivos con terminación scf, los cuales son: **case.scf0, case.scf1, case.scf2 y case.scfc.**

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 (ver A.1). Hay que tomar en cuenta que aquí se modifica el número atómico para cada átomo, no para el compuesto en sí, por lo que hay que calcular cuanta carga se le va a extraer o añadir a cada átomo.

A.1 case.struct

```
MgB2_035
P LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 2 191 P6/mmm
MODE OF CALC=RELA
5.781396 5.781396 6.398080 90.000000 90.000000 120.000000
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
MULT= 1 ISPLIT= 8
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=0.66666700 Y=0.33333300 Z=0.50000000
MULT= 2 ISPLIT= 8
-2: X=0.33333300 Y=0.66666700 Z=0.50000000
B NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 1.5000 Z: 5.0
LOCAL ROT MATRIX: 0.0000000 0.0000000 1.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
-1.0000000 0.0000000 0.0000000
24 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
```

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 esté estudiando (ver A.2). 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 quitar o adicionar, no por átomo, sino por unidad molecular del compuesto.

A.2 case.in2

```
TOT          (TOT, FOR, QTL, EFG, FERMI)
      -9.0      16.0          EMIN, NE
TETRA      0.000          (GAUSS, ROOT, TEMP, TETRA, ALL      eval)
  0 0 2 0 2 2 4 0 4 2 4 4 6 0 6 2 6 4 6 6
  0 0 1 0 2 0 2 2 3 0 3 2 4 0 4 2 4 4 5 0 5 2 5 4 6 0 6 2 6 4 6 6
  14.          GMAX
FILE          FILE/NOFILE  write recprlist
```

Iniciar el ciclo de auto-consistencia: Una vez realizada la parte de modificación de archivos, se procede a volver a correr el ciclo de auto-consistencia, 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.

Este proceso termina cuando el código finaliza el ciclo de auto-consistencia 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] D.J. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994), pp. 1-15, 35-45.
- [2] J.P. Perdew, S. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [3] D.A. Papaconstantopoulos, E.N. Economou, M.B. Klein y L.L. Boyer, *Phys. Rev. B* **20**, 177 (1979).
- [4] M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos y D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **64**, 140509 (2001).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz y J. Luitz, computer code WIEN97 (Vienna University of Technology, 1997), improved and unupdated Unix version of the original copirighted WIEN code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin y S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 339 (1990).
- [6] 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 y R.J. Cava, *Nature* **410**, 343 (2001).
- [7] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitai y J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [8] C. Buzea y T. Yamashita, *Superc. Sci. Technol.* **14**, R115 (2001).
- [9] P.C. Canfield, D.K. Finnermore, S.L. Bud'ko, J.E. Ostenson, J. Lapertot, C.E. Cunningham y C. Petrovic, *Phys. Rev Lett.* **86** 2423, (2001).
- [10] A. Bianconi, D. Di Castro, S Agrestini, G. Campi, N.L. Saini, A. Saccone, S. De Negri y M. Giovannini, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 7383 (2001).
- [11] P. Postorino, A. Congeduti, P. Dore, A. Nucara, A. Bianconi, D. Di Castro, S. De Negri y A. Saccone, *Phys. Rev. B* **65**, 020507 (2002).
- [12] B. Renker, K.B. Bohen, R. Heid, D. Ernst, H. Shober, M. Koza, P. Adelman, P. Sceweiss y T. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067001 (2002).
- [13] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanoskii, J.E. Medvedeva y A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **64**, 020502 (2001).
- [14] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov y L.L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4656 (2001).
- [15] J.M. An y W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4366 (2001).

- [16] B. Lorentz, R.L. Meng, Y.Y. Xue y C.W. Chu, Phys. Rev. B **64**, 052513 (2001).
- [17] W.N. Kang, C.U. Jung, K.H.P. Kim, M.S. Park, S.Y. Lee, H.J. Kim, E.M. Choi, K.H. Kim, M.S. Kim y S.I. Lee, Appl. Phys. Lett. **79**, 982 (2001).
- [18] W.N. Kang, K.H.P. Kim, H.J. Kim, E.M. Choi, M.S. Park, M.S. Kim, Z. Du, C.U. Jung, K.H. Kim, S.I. Lee y M.O. Mun, cond-mat/0103161.
- [19] S.L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C.E. Cunningham, N. Anderson y P.C. Canfield, Phys. Rev. Lett. **86**, 1877 (2001).
- [20] D.G. Hinks, H. Claus y J.D. Jorgensen, Nature **411**, 457 (2001).
- [21] S. Patnaik, L.D. Cooley, A. Gurevich, A.A. Polyanskii, y D. Larbalestier, Supercond. Sci. Technol. **14**, 315 (2001).
- [22] M.H. Jung, M. Jaime, A.H. Lacerda, G.S. Boebinger, W.N. Kang, H.J. Kim, E.M. Choi y S.I. Lee, cond-mat/0106146.
- [23] M. Xu, H. Kitazawa, Y. Takano, J. Ye, K. Nishida, H. Abe, A. Matsushita y G. Kido, Appl. Phys. Lett. **79**, 2779 (2001).
- [24] R.W. Heussner, J.D. Marquadt, P.J. Lee y D.C. Larbalestier, Appl. Phys. Lett. **70**, 17 (1997).
- [25] H.J. Kim y W.N. Kang, E.M. Choi, M.S. Kim, K.H.P. Kim y S.I. Lee, cond-mat/0105363.
- [26] P. Gombás, *Die statische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*, (Springer, Vienna, 1949).
- [27] J.C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [28] R. Gàspàr, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **3**, 263 (1954).
- [29] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [30] W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [31] Y. Kong, O.V. Dolgov, O. Jepsen y O.K Andersen, Phys. Rev. B **64**, 020501 (2001).
- [32] K.P. Bohnen, R. Heid y B. Renker, Phys. Rev. Lett. **86**, 5771 (2001).
- [33] 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. Califa, K. Inumaru y R.J. Cava, Phys. Rev. Lett. **87**, 37001 (2001).
- [34] A.Y. Liu, I.I. Mazin y J. Kortus, Phys Rev. Lett. **87**, 87005 (2001).

- [35] C.W. Chu, T.F. Smith y W.E. Gardner, *Phys. Rev. B* **1**, 214 (1970).
- [36] H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Muranaka, N. Nakagawa, H. Takagiwa y J. Akimitsu [cond-mat/0201578](#).

Bibliografía

Singh David, *Plane Waves Pseudopotential and LAPW Method* (Klumer Academic Publisher, Boston, 1994).

Burns Gerald, *Solid State Physics* (Academic Press, Inc., New York, 1990).

Kittel Charles, *Introduction to Solid State Physics. SEVENTH EDITION* (Wiley, United States, 1999).

Magaña Fernando, *Los superconductores*, (Fondo de Cultura Económica, México, 1998).

Navarro Chávez Oracio, *Introducción a la superconductividad* (Universidad Autónoma de Sinaloa, Sinaloa México) pp. 49 –79 y 173-198.