



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Superconductividad y anisotropía eléctrica: MgB_2 un caso intermedio

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Vázquez Pedroza Jesús Alberto

DIRECTOR DE TESIS:

Pablo de la Mora y Palomar Askinasy

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del alumno

Vázquez
Pedroza
Jesús Alberto
52 54 25 09
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
094279632

2. Datos del tutor

Dr
Pablo
de la Mora y Palomar
Askinasy

3. Datos del sinodal 1

Dr
Francisco
Morales
Leal

4. Datos del sinodal 2

Dr
Gerardo Jorge
Vázquez
Fonseca

5. Datos del sinodal 3

Dr
Gustavo
Tavizón
Alvarado

6. Datos del sinodal 4

Dra
María de los Ángeles
Ortiz
Flores

7. Datos del trabajo escrito

Superconductividad y anisotropía eléctrica: MgB_2 un caso intermedio
47 p
2011

Agradecimientos:

Quiero agradecer principalmente a mi madre doña Aurora, por apoyarme siempre, a mi tutor Pablo de la Mora, por darme confianza, a Rocio por acompañarme, a mis sinodales por sus valiosas observaciones, a mis hermanas lidia y lupe, por aguantarme, a los Pérez, por animarme, a los Gutierrez, por aceptarme, a los Zabaleta por darme trabajo... ...en fin, quiero agradecer a todas las personas que, directa o indirectamente me ayudaron a concluir este trabajo.

Índice general

Índice general	4
0.1. Resumen	6
0.2. Introducción	7
0.2.1. Motivación	7
0.2.2. Objetivo	9
1. Marco teórico	10
1.1. Superconductividad	10
1.1.1. Superconductores	10
1.1.2. Propiedades magnéticas	11
1.1.3. Una posible explicación de la superconductividad	11
1.2. Funcionales de la densidad	12
1.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	12
1.2.2. Esbozo de la teoría de funcionales de la densidad	13
2. Cálculos del diboruro de magnesio (MgB_2)	14
2.1. Antecedentes	14
2.2. Detalles computacionales	14
2.3. Propiedades	14
2.3.1. Estructura	14
2.3.2. Densidad de estados electrónicos (DOS)	21
2.3.3. Estructura de bandas	22
3. MgB_2 bajo presión: T_c y Anisotropía	25
3.1. Aproximación de la presión sobre el MgB_2	25
3.2. Aproximación de la temperatura crítica	27
3.2.1. Aproximación de la Densidad de Estados	27
3.2.2. Aproximación de la frecuencia de los fonones	28
3.2.3. Aproximación del parámetro D	29
3.3. Conductividad y Anisotropía eléctricas	30
4. Conclusiones	35
Apéndices	36

A. Programas utilizados	37
A.1. WIEN2k	37
A.1.1. Estructura general del programa	37
A.1.2. El método LAPW	37
A.1.3. Programas de inicialización	38
A.1.4. Cálculos de campo autoconsistente	40
A.2. XCrySDen	41
A.3. Gnuplot	43
B. Archivos usados para realizar los cálculos	44
B.1. Archivo *.struct	44
B.2. Archivo *.scf	44
B.3. Archivo *.energy	45
Bibliografía	46

0.1. Resumen

En este trabajo se toman como referencia dos estudios teóricos que dicen que es suficiente con el llenado de bandas y el endurecimiento fonónico para explicar la T_c del MgB_2 , y lo que se pretende mostrar es que estos parámetros no son suficientes para explicar la T_c , para ello se hizo un cálculo de la aproximación de la T_c con una expresión sencilla en función de la presión, y se llegó a que los parámetros mencionados anteriormente efectivamente no son suficientes para explicar la T_c , y se propone que lo que hace falta por considerar es la anisotropía eléctrica.

0.2. Introducción

0.2.1. Motivación

Regularmente los superconductores de baja T_c (del orden de 7 K) se caracterizan por tener una conductividad eléctrica 3D (tienen buena conductividad en todas direcciones) y los de alta T_c (del orden de 100 K) por tener una conductividad eléctrica 2D (tienen mejor conductividad en un plano). La dimensionalidad se puede ver a través de las superficies de Fermi ya que la dirección de la velocidad de los electrones es perpendicular a dichas superficies, veamos por ejemplo las superficies de Fermi del mercurio (superconductor de baja temperatura crítica: $T_c = 4.2K$), se puede ver en la figura 1 que las perpendiculares a las superficies apuntan en todas direcciones, es decir, es un material altamente isotrópico.

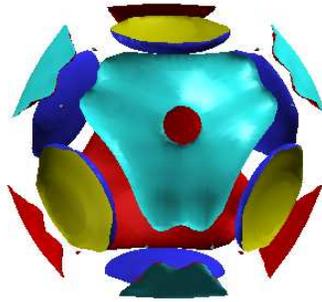


Figura 1: Superficies de Fermi del mercurio del mercurio.

Por otro lado las superficies de Fermi del compuesto $CaCuO_2$ (superconductor de alta temperatura crítica: $T_c \sim 89K$ [1]) que se muestran en la figura 2 son casi como unos tubos, es decir, altamente bidimensionales, o sea que la conductividad eléctrica es mejor en un plano, por lo tanto, es altamente anisotrópico.

El diboruro de magnesio (MgB_2) tiene una temperatura crítica intermedia ($T_c = 39K$), y sus superficies de Fermi son algunas tridimensionales y otras casi bidimensionales, se puede ver en la figura 3 que hay unas superficies que son casi como tubos, pero tienen una pequeña curvatura, es decir, tienen una pequeña componente 3D, estas superficies están relacionadas con las bandas σ (que se explicaran más adelante) y además para la superconductividad del MgB_2 tienen más importancia estas bandas [2], por lo tanto, esto hace suponer que la anisotropía eléctrica juega un papel importante en la superconductividad.

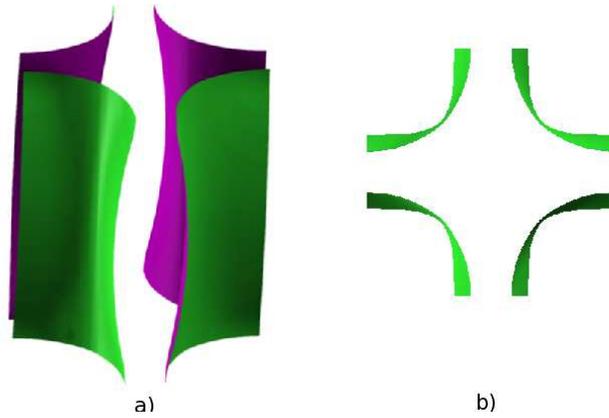


Figura 2: Superficies de Fermi del $CaCuO_2$, en b) se muestra una vista superior de las superficies se puede ver que las superficies son casi tubulares.

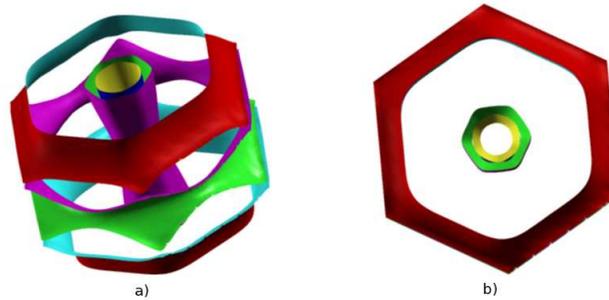


Figura 3: Superficies de Fermi del MgB_2 : se puede observar que en el centro hay dos superficies que son casi tubulares (esto se observa mejor en la vista superior mostrada en b) mostrando una conductividad eléctrica casi 2D, por otro lado, las otras superficies muestran una conductividad eléctrica 3D. Para la superconductividad del MgB_2 tienen más importancia las superficies con conductividad 2D [2].

Experimentalmente se ha observado que para el MgB_2 la T_c disminuye con la presión [3][4], además se ha observado (también experimentalmente) que disminuye la T_c cuando se dopa con Al y C [5] y cuando se dopa con Sc [6]. En [7] se observó teóricamente que asociada a la presión había una disminución de la anisotropía eléctrica. En [5] se observó que al dopar Al y C hay una disminución de la anisotropía eléctrica y en [8] al dopar con Sc se observa también una disminución de la anisotropía eléctrica, por lo tanto, se podría sugerir que hay una correlación entre la T_c y la anisotropía eléctrica.

0.2.2. Objetivo

En [9] se dice que el llenado de bandas, que en este caso está asociado a la disminución de la densidad de estados electrónicos, y el endurecimiento de los fonones, son suficientes para explicar la disminución de la T_c , sin embargo, por los casos estudiados se sugiere que la anisotropía eléctrica está correlacionada con la T_c , por lo que el objetivo del presente trabajo es mostrar que estos dos factores no son suficientes para explicar la disminución de la T_c , que falta algo más por considerar: se propone que lo que hace falta considerar es justamente la anisotropía eléctrica, es decir, se pretende mostrar que la T_c y la anisotropía están relacionadas, para ello

se hizo un análisis del MgB_2 bajo presión calculando la densidad de estados, los fonones, la anisotropía eléctrica y un cálculo de la T_c usando una aproximación sencilla dada en [10].

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Superconductividad

1.1.1. Superconductores

Los materiales se clasifican tradicionalmente (con respecto a su conductividad eléctrica) en conductores, no conductores y semiconductores, en el caso de los conductores se dice que algunos de sus electrones se mueven libremente y forman el llamado gas de Fermi, el máximo nivel de energía que ellos pueden tener se denomina el nivel de Fermi. Los conductores eléctricos cristalinos presentan resistencia eléctrica debido a las imperfecciones cristalinas, éstas pueden ser de dos tipos: estáticas y dinámicas. Estáticas: vacancias, impurezas, sustitución de átomos, etc. Dinámicas: se deben fundamentalmente a la vibración de los átomos por la temperatura. Los físicos suponían que sin estas imperfecciones, es decir, sin impurezas estáticas y cerca del cero absoluto (para reducir las vibraciones de los átomos) se debería de tener resistencia cero o conductividad perfecta; sin embargo los experimentos produjeron algo inesperado.

En 1911, tratando de encontrar el conductor perfecto, Gilest Holts, un estudiante de Heike Kamerling Onnes, observó que al enfriar una muestra de mercurio con Helio líquido, la resistencia disminuía conforme disminuía la temperatura; pero por debajo de los 4.15 K ocurrió algo inesperado: se presentó una caída brusca de la resistencia y a los 4.12 K no se registró resistencia alguna al paso de la corriente, en la Figura 1.1 se muestran estos resultados.

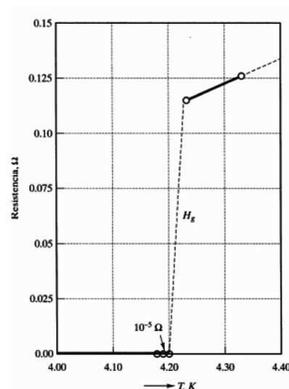


Figura 1.1: Resistencia eléctrica en función de la temperatura del mercurio

Con estos resultados descubre una nueva propiedad de los materiales: la superconductividad: Por debajo de cierta temperatura, algunos materiales pasan de un estado normal a un estado superconductor, a dicha temperatura se le conoce como temperatura crítica (T_c) y es característica de cada material.

1.1.2. Propiedades magnéticas

En 1933 Walter Meissner y Robert Ochsenfeld midiendo la distribución de flujo magnético en muestras de plomo y estaño observaron que el campo magnético se anula totalmente en el interior del material cuando se enfría por debajo de su temperatura crítica y las líneas de flujo magnético son expulsadas del interior del material (ver Figura 1.2).

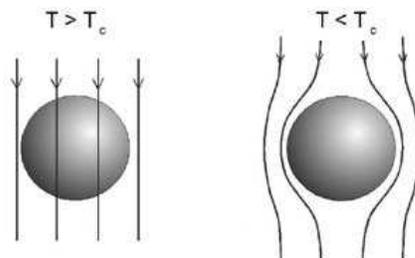


Figura 1.2: En un superconductor las líneas de campo magnético son expulsadas.

En un superconductor, por no tener resistencia eléctrica se obtiene que la resistividad (ρ) es cero y según la ley Ohm $E = \rho j$ (j es la densidad de corriente), entonces E debe ser cero; por otro lado, la ley de inducción de Faraday nos dice: $\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}$, por lo tanto, la resistividad cero implica que $\frac{\partial B}{\partial t} = 0$, esto predice que el flujo magnético que atraviesa un conductor con resistencia cero (conductor perfecto) debe mantenerse constante; en los superconductores el flujo magnético es cero, es decir, el campo magnético es expulsado del material. El efecto Meissner muestra que los superconductores se comportan como diamagnetos perfectos [11].

1.1.3. Una posible explicación de la superconductividad

Leon Cooper descubrió que al bajar la temperatura en un sólido se pone en manifiesto una interacción débil entre los electrones: al avanzar los electrones en el sólido perturban a los núcleos (con carga positiva) que se sienten atraídos por el electrón y se modifica la estructura de manera que va dejando una estela de carga positiva que a su vez atrae a otro electrón, a estos pares de electrones se les conoce como “pares de Cooper” (ver Figura 1.3): esta es la pieza fundamental para que Cooper, junto con Jonh Bardeen y Jonh Robert Schrieffer construyeran la teoría BCS.

Un par de Cooper está formado por dos electrones, por lo que tiene espín entero, entonces se podría sospechar que se comporta como un bosón, en realidad, los pares de Cooper se comportan casi como bosones y dan lugar a un condensado colectivo cuyo efecto macroscópico es la superconductividad [12].

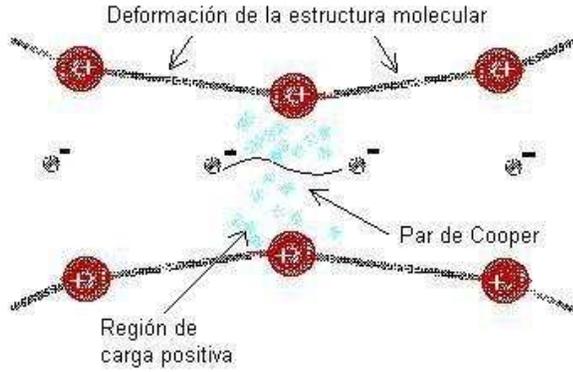


Figura 1.3: Al atraer el electrón al núcleo va dejando una especie de estela de carga positiva que atrae a su vez a otro electrón.

1.2. Funcionales de la densidad

El problema de un sólido es muy complejo, ya que es una gran colección de partículas cargadas positivamente (núcleos) y partículas cargadas negativamente (electrones). El Hamiltoniano de este sistema es el siguiente:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.1)$$

Donde la masa del núcleo en R_i es M_i , r_i es la posición del electrón, m_e es la masa del electrón, si denotamos: E_{CN} = Energía cinética de los núcleos, E_{Ce} = Energía cinética de los electrones, IC_{Ne} = Interacción Coulombiana entre núcleos y electrones, I_{ee} = Interacción entre electrones, IC_{NN} = Interacción Coulombiana entre núcleos, la ecuación 1.1 se puede escribir como:

$$\hat{H} = E_{CN} + E_{Ce} + IC_{Ne} + I_{ee} + IC_{NN} \quad (1.2)$$

como la ecuación 1.2 es muy complicada, es necesario hacer aproximaciones.

1.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

En el núcleo es donde se concentra el mayor porcentaje de la masa de un átomo, por lo tanto, es mucho más “pesado” que el electrón, y por consecuencia mucho más lento, entonces, podemos “congelar” en posiciones fijas al núcleo, es decir que los electrones son los únicos que juegan un papel importante en el problema de muchos cuerpos. El núcleo se reduce a una fuente de carga positiva externa a la nube de electrones. Después de hacer esta aproximación tenemos entonces una colección de NZ (Z es el número atómico) partículas moviéndose en un potencial externo debido a los núcleos.

Las consecuencias de esta aproximación en el \hat{H} son las siguientes: $E_{CN} \sim 0$, por lo tanto el primer término de la ecuación 1.2 desaparece, $IC_{NN} = \text{cte}$ y depende de la posición de los núcleos. Nos quedamos con la energía cinética de un gas de electrones, una energía potencial

debido a la interacción electrón-electrón y la energía potencial de los electrones en el potencial debido a los núcleos:

$$H = T + V + V_{ext} \quad (1.3)$$

Donde $T = E_{Ce}$, $V = I_{ee}$, $V_{ext} = IC_{Ne}$ clásica. Después de esta aproximación, el problema de muchos cuerpos se vuelve más simple; pero es aún muy difícil de resolver, en particular el término I_{ee} de la ecuación 1.2 es muy complicado, dado que los electrones interactúan unos con otros por dos razones: por un lado la repulsión coulombiana entre electrones (llamada también energía de correlación electrónica) y por otro la interacción debido al principio de exclusión de Pauli (llamada energía de intercambio).

1.2.2. Esbozo de la teoría de funcionales de la densidad

La teoría de funcionales de la densidad se basa en la hipótesis de que la energía del estado base de un sistema puede determinarse a partir de la densidad de carga electrónica.

En 1964 Hohenberg y Kohn demostraron el siguiente teorema:

Teorema 1. *Todas las propiedades de la estructura electrónica de un sistema de electrones interactuantes, en el estado base, en un potencial externo $V(r)$, están totalmente determinadas por la densidad de carga electrónica $\rho(r)$*

El teorema dice que todo lo que necesitamos para conocer las propiedades del estado base de un sistema de electrones interactuantes es la densidad de carga electrónica, por lo tanto la densidad de carga electrónica es la cantidad que debe encontrarse en lugar de la función de onda de muchos electrones. Hohenberg y Kohn también demostraron que la energía del estado base de un gas de electrones es un único funcional de $\rho(r)$, desafortunadamente, en general no se conoce dicho funcional, pero cualquiera que éste sea, adquiere un valor mínimo cuando la densidad de carga es correcta.

Después, en 1965 Kohn y Sham derivaron un sistema de ecuaciones de una partícula para la descripción del estado base de un sólido. El problema de N electrones puede ser mapeado exactamente a través de N ecuaciones de una partícula, esto significa que cada electrón se puede ver como si se moviera independiente de los demás electrones, pero experimenta un potencial efectivo debido a las interacciones con los demás electrones. Kohn y Sham mostraron además que dicho potencial efectivo es un único funcional de la densidad de carga; pero surge otro problema; el funcional de intercambio y correlación no se conoce, entonces hay que hacer más aproximaciones: la primera aproximación para este funcional se conoce como **Aproximación de Densidad Local** (LDA por sus siglas en inglés) y lo que hace es suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende solamente de la densidad en ese punto, esta aproximación es muy local ya que considera que sólo es relevante la energía de intercambio y correlación para los electrones que están muy cercanos al punto a considerar, los electrones lejanos no ejercen una influencia relevante, posteriormente se incluyó el gradiente de la densidad de carga, por lo que hay otras aproximaciones que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes, se conocen como **Aproximaciones de Gradiente Generalizado** (GGA por sus siglas en inglés).

Capítulo 2

Cálculos del diboruro de magnesio (MgB_2)

2.1. Antecedentes

En el 2001 se descubre que el diboruro de Magnesio se vuelve superconductor a aproximadamente 39 K, esto causó mucha excitación en la comunidad científica. Akimitsu [13] reportó sus resultados en un congreso en Sendai Japón, lo que desató una avalancha de trabajos tanto teóricos como experimentales para comprobar y explorar la notable alta T_c .

2.2. Detalles computacionales

Para este trabajo se usó el paquete **WIEN2k**, el cual está basado en funcionales de la densidad para los cálculos de estructura electrónica, y el método **LAPW** que, como se menciona en el apéndice A separa el espacio en dos regiones: en esferas centradas en cada átomo (esferas de *muffin tin*) y una región intersticial que son tratadas de forma diferente. los parámetros usados en los cálculos fueron los siguientes: se utilizaron 6000 puntos k de la zona de Brillouin, una energía de -6.0 Ry que separa los estados de valencia de los del *core*, los valores experimentales para los parámetros de red (ver Figura 2.1) $\mathbf{a}=\mathbf{b}=3.084 \text{ \AA}$, $\mathbf{c}=3.522 \text{ \AA}$ (esto valores se tomaron de [14]).

2.3. Propiedades

2.3.1. Estructura

El MgB_2 tiene una estructura cristalina hexagonal, y pertenece al grupo espacial 191 P6/mmm, está formado por capas de alternadas de boro que forman una estructura hexagonal (como los planos de grafito) y de magnesio que forman una estructura triangular (ver Figura 2.2). Los parámetros de red experimentales son los siguientes: $\mathbf{a}=\mathbf{b}=3.084 \text{ \AA}$, $\mathbf{c}=3.522 \text{ \AA}$ en la figura 2.1 se muestra el sistema de referencia para estos parámetros.

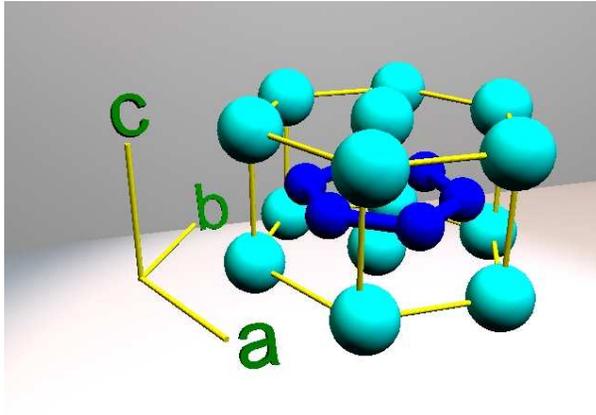


Figura 2.1: Sistema de referencia con respecto al cual se miden los parámetros **a**,**b**,**c**.

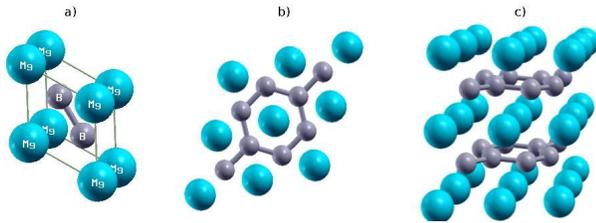


Figura 2.2: Estructura del MgB_2 : en a) se muestra la celda primitiva, en b) el arreglo en forma hexagonal del plano de boros y arreglo triangular del plano de magnesios, en c) planos alternados de boro y magnesio.

En el MgB_2 la conducción se debe en gran medida a los átomos de **B**. En los planos de **B** los orbitales $P_x + P_y$ forman enlaces σ : estos enlaces se forman en la dirección del enlace de los átomos y casi no se conectan entre planos (lo que les da un carácter 2D), al combinarse en todo el cristal forman las bandas σ , por otro lado los orbitales P_z restantes del boro se combinan para formar enlaces π : estos enlaces se forman en dirección perpendicular al enlace de **B** y tienen un mayor traslape entre los planos de **B** y los planos de **Mg** (lo que le da un carácter 3D al **B**).

Los científicos encontraron que cuando se sustituye ^{11}B por ^{10}B la T_c disminuye aproximadamente 1 K; por el contrario cuando se sustituye ^{24}Mg por ^{25}Mg casi no produce ningún cambio en la T_c , el contraste de estos dos resultados nos indica que para la superconductividad tiene más importancia el átomo de boro, es decir, que los fonones asociados a los átomos de boro son mas relevantes que los fonones relacionados a los átomos de magnesio en lo que a la superconductividad se refiere; existen varios tipos de fonones asociados a los átomos de boro *groso modo* se puede clasificar en los que se mueven perpendicular al plano y los que se mueven en dirección del plano de boros, en particular hay unos que hacen que la interacción electrón-fonón sea muy intensa, y por lo tanto, tienen gran impacto en las propiedades superconductoras del MgB_2 , éstos se conocen como fonones E_{2g} [2], en la figura 2.3 se muestra un esquema del movimiento de dichos fonones que se produce en el plano de boros, en este trabajo se calculó por simplicidad una aproximación de la frecuencia de los fonones que se muestran en la figura 2.3 a).

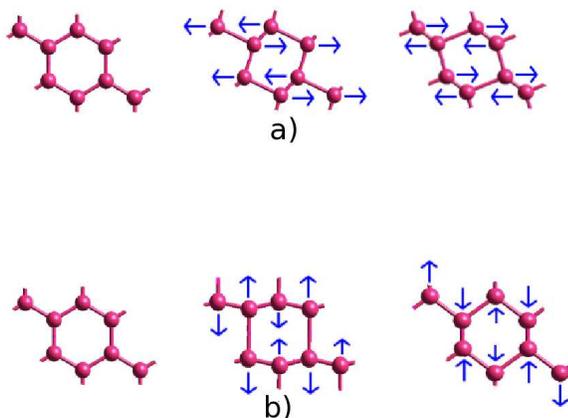


Figura 2.3: Esquema que muestra el movimiento de los fonones E_{2g} , en este trabajo se calculó una aproximación de los fonones mostrados en a).

De las imágenes que se muestran en la figura 2.2 no se puede ver de que tipo son los enlaces **B-B**, **Mg-Mg** y **Mg-B**. Tener una idea de estos enlaces nos permite saber como es mecánicamente el compuesto (por ejemplo para darnos una idea de como se va a comportar bajo presión). Un parámetro que sirve para dar una idea cualitativa de como son los enlaces atómicos es la densidad de carga electrónica.

En la figura 2.4 se muestra un esquema general (en dos dimensiones) de la densidad de carga en los enlaces covalente, iónico y metálico: el enlace covalente tiene una densidad de carga concentrada en la línea que une a los átomos; en el enlace iónico hay mas densidad de carga hacia uno de los átomos, y en el enlace metálico hay una densidad de carga uniforme entre los átomos.

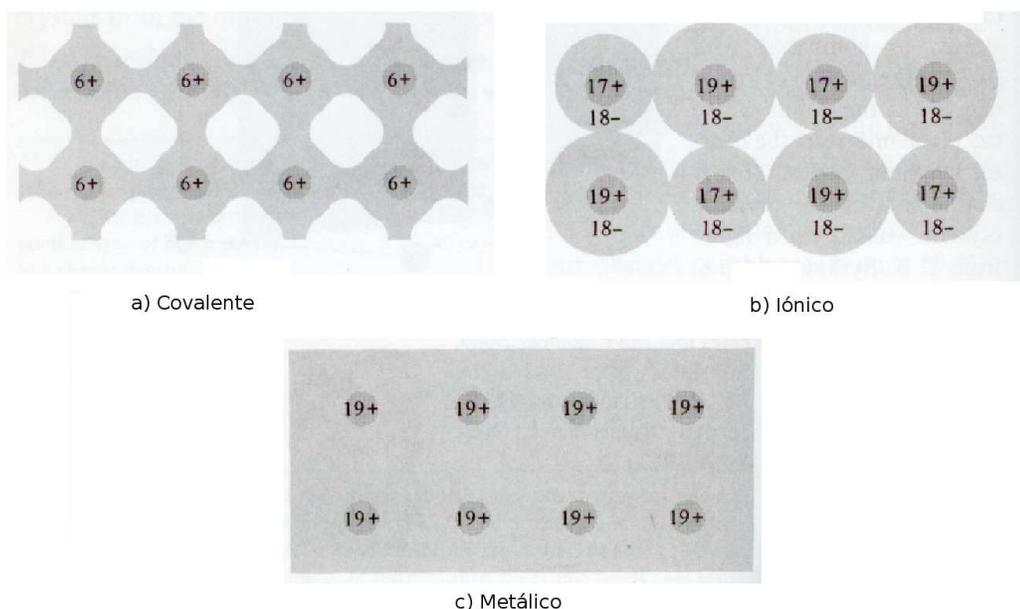


Figura 2.4: Esquema general de la densidad de carga para los enlaces covalente iónico y metálico (en dos dimensiones).

Con el programa WIEN2k se puede calcular la densidad de carga en distintos planos del

crystal, con el programa XCrySDen se puede visualizar la proyección de dicha densidad en los planos (ver apéndice A) y con el programa gnuplot se puede visualizar esta densidad en tercera dimensión. Veamos primero el cálculo que se hizo para la densidad de carga en un plano que contiene solamente boro, en la figura 2.5 se muestra dicho plano y en la figura 2.6 se muestra el plano con un código de colores: se le asigna un color a distintos valores de la densidad de carga electrónica, tiene unidades de $e/\text{\AA}^3$.

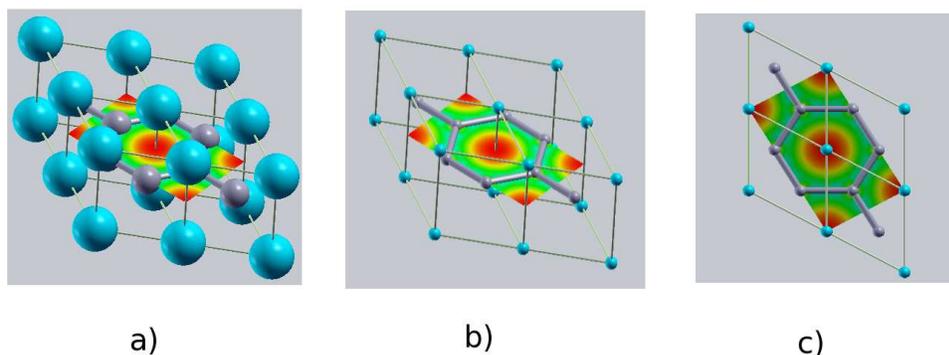


Figura 2.5: Plano del cristal que contiene boros, en a) se muestra el plano en el cristal, los átomos aparecen de distinto tamaño porque se les asigna una esfera de radio igual a la esfera de *muffin tin*, el programa XCrySDen nos permite reducir a un mismo tamaño la esfera que representa a cada átomo para visualizar mejor el plano, esto se puede ver en b), y por último en c) se muestra una vista superior del plano que contiene boros.

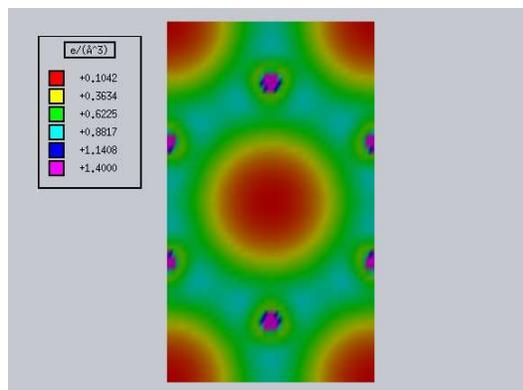


Figura 2.6: Plano del cristal que contiene boros, cada color representa un valor para la densidad de carga electrónica, tiene unidades de $e/\text{\AA}^3$.

En la figura 2.6 se puede ver que la densidad de carga es mayor en donde están los átomos, esto es porque cerca de los átomos se concentra la mayoría de los electrones, también se puede observar que la densidad de carga se distribuye principalmente en la línea que une a los átomos, para ver de forma más clara como se distribuye la densidad de carga graficamos en tres dimensiones usando el programa gnuplot.

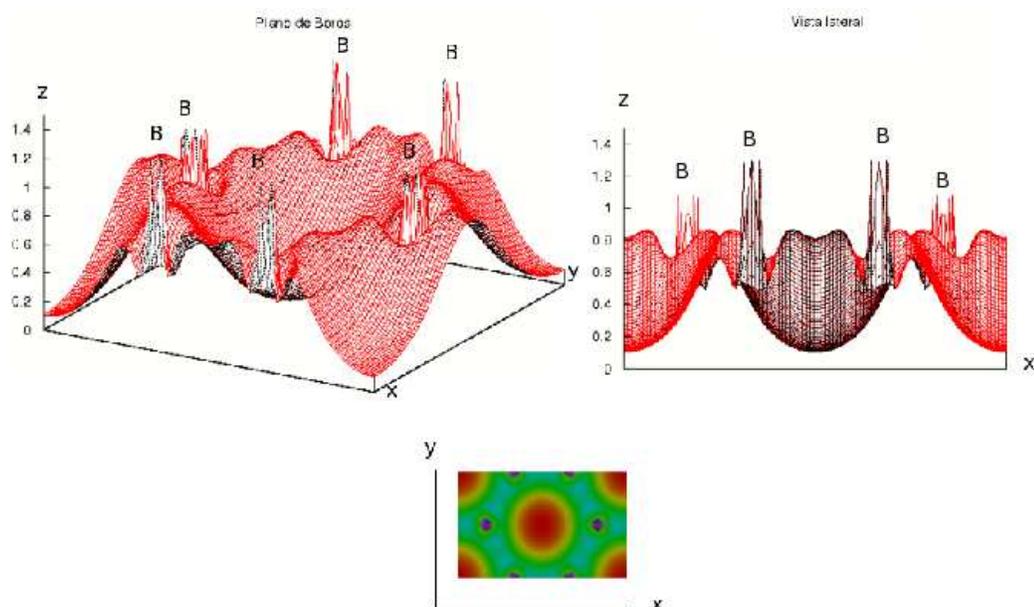


Figura 2.7: Densidad de carga en un plano que contiene sólo boro en tercera dimensión, en el eje z se muestra la densidad de carga electrónica, por lo tanto tiene unidades de $e/\text{Å}^3$, en los otros ejes se grafican las distancias del plano de la figura 2.6, por lo tanto tienen unidades de longitud en Å , el eje x va de 0 a 5.34 Å , el eje y va de 0 a 3.081 Å , en la figura se señalan las posiciones de los átomos, que es donde la densidad de carga es mayor.

En la Figura 2.7 se puede ver más claramente que la densidad de carga se concentra principalmente en la línea que une los átomos de boro, y además es simétrica, lo cual nos indica cualitativamente que el enlace tiene un carácter covalente.

En la figura 2.8 se muestra un plano del cristal que contiene sólo magnesios, en la figura 2.9 se muestra dicho plano con el código de colores antes mencionado, se puede ver que entre los átomos de magnesio hay una distribución de carga constante y es la más baja, nuevamente para ver de forma más clara como se distribuye la densidad de carga graficamos en tres dimensiones usando el programa gnuplot, esto se muestra en la figura 2.10, se puede ver más claro que la densidad de carga entre los átomos es constante, lo cual nos indica, también cualitativamente que entre los magnesios hay un enlace de carácter metálico.

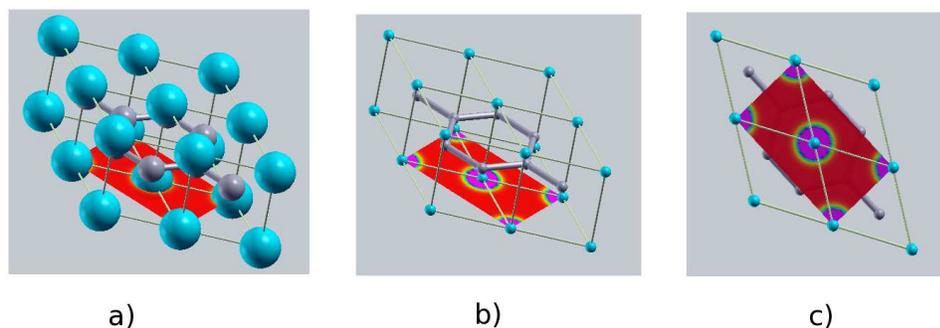


Figura 2.8: Plano del cristal que contiene magnesios, en a) se muestra el plano en el cristal, los átomos aparecen de distinto tamaño porque se les asigna una esfera de radio igual a la esfera de *muffin tin*, para visualizar mejor el plano, el programa XCrySDen nos permite reducir a un mismo tamaño la esfera que representa al átomo, esto se puede ver en b), y por último en c) se muestra una vista inferior del plano que contiene magnesios.

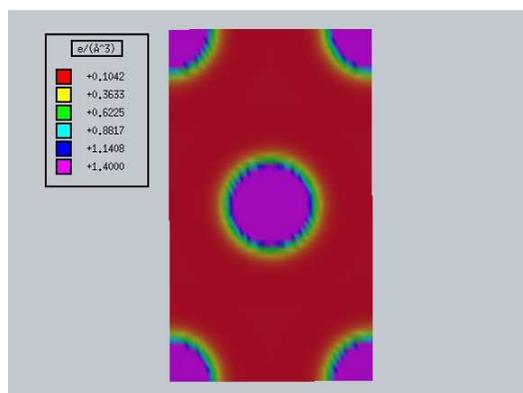


Figura 2.9: Plano del cristal que contiene magnesios, cada color representa un valor para la densidad de carga electrónica, tiene unidades de $e/\text{Å}^3$.

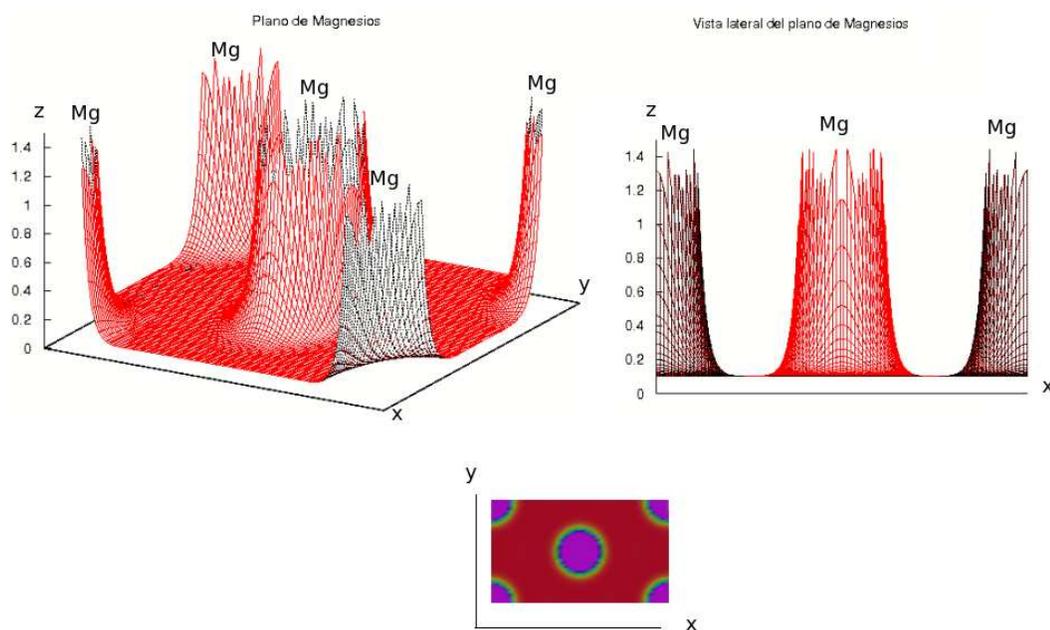


Figura 2.10: Densidad de carga en un plano que contiene sólo magnesios en tercera dimensión, en el eje z se muestra la densidad de carga electrónica, por lo tanto tiene unidades de $e/\text{Å}^3$, en los otros ejes se grafican las distancias del plano de la figura 2.6, por lo tanto tienen unidades de longitud en Å , el eje x va de 0 a 5.34 Å , el eje y va de 0 a 3.081 Å , en la figura se señalan las posiciones de los átomos, que es donde la densidad de carga es mayor.

Finalmente, para tener una idea de como es el enlace entre átomos de **B** y **Mg**, calculamos la densidad de carga electrónica en un plano que contiene tanto átomos de boro, como átomos de magnesio, dicho plano se puede ver en la figura 2.11, y en la figura 2.12 se muestra la densidad de carga en el código de colores, en la figura 2.13 se muestra la densidad de carga en tres dimensiones. Se observa que en la línea que une los átomos de boro con los átomos de magnesio, hay más densidad de carga hacia el átomo de boro que hacia el átomo de magnesio, lo cual nos indica, nuevamente de forma cualitativa que se parece a un enlace iónico.

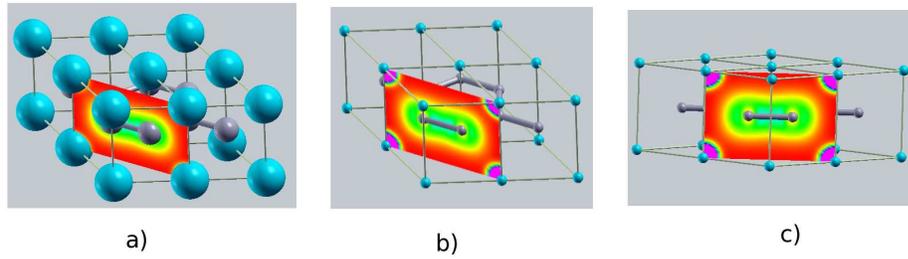


Figura 2.11: Plano del cristal que contiene tanto átomos de boro como átomos de magnesio, en a) se muestra el plano en el cristal, los átomos aparecen de distinto tamaño porque se les asigna una esfera de radio igual a la esfera de *muffin tin*, para visualizar mejor el plano, el programa XCrySDen nos permite reducir a un mismo tamaño la esfera que representa al átomo, esto se puede ver en b), y por último en c) se muestra una vista lateral del plano.

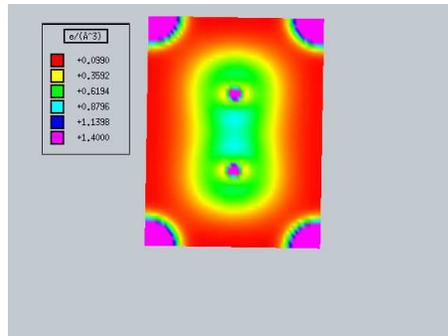


Figura 2.12: Densidad de carga en un plano que contiene tanto boros como magnesios.

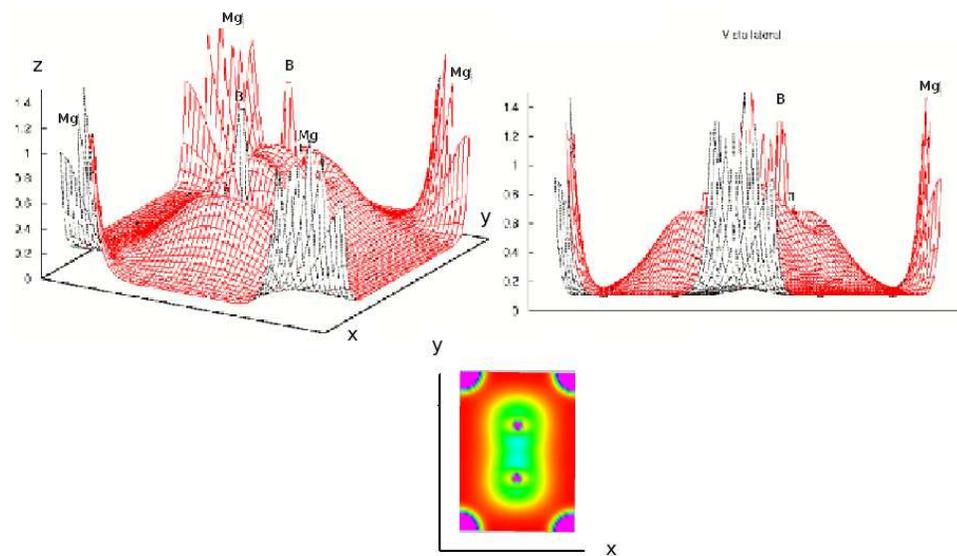


Figura 2.13: Densidad de carga en un plano que contiene tanto boros como magnesios en tercera dimensión, en el eje z se muestra la densidad de carga electrónica, por lo tanto tiene unidades de $e/\text{Å}^3$, en los otros ejes se grafican las distancias del plano de la figura 2.6, por lo tanto tienen unidades de longitud en Å, el eje x va de 0 a 5.34 Å, el eje y va de 0 a 3.081 Å, en la figura se señalan las posiciones de los átomos, que es donde la densidad de carga es mayor.

De lo anterior se puede concluir que el enlace **B-B** es mas fuerte que el enlace **B-Mg** y que el enlace **Mg-Mg**, como consecuencia se espera que el MgB_2 sea mecánicamente anisotrópico, es decir, que al someterlo a presión se comprima menos en la dirección del plano de boros.

2.3.2. Densidad de estados electrónicos (DOS)

Se hizo el cálculo de la DOS total del MgB_2 , las contribuciones totales del **B** y del **Mg**, las contribuciones parciales de los orbitales P_z (asociados a las bandas π), $P_x + P_y$ (asociados a las bandas σ) del **B**, los resultados muestran que es más grande la contribución a la DOS por parte del **B** que por parte del **Mg** (ver Figura 2.14). En la figura 2.15 se muestra la contribución total a la DOS por parte del **B**, y se puede ver que la contribución de los orbitales $P_x + P_y$ es también más grande que la contribución de los orbitales P_z .

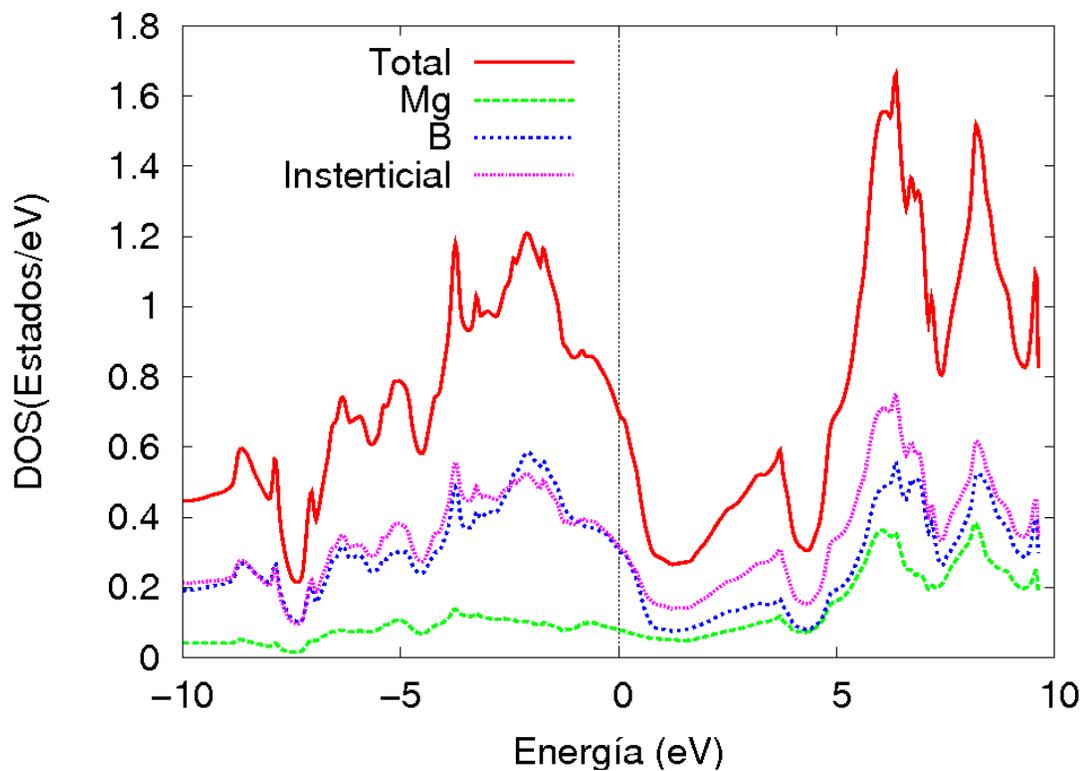


Figura 2.14: Densidad de estados del MgB_2 , el cero corresponde a la energía de Fermi.

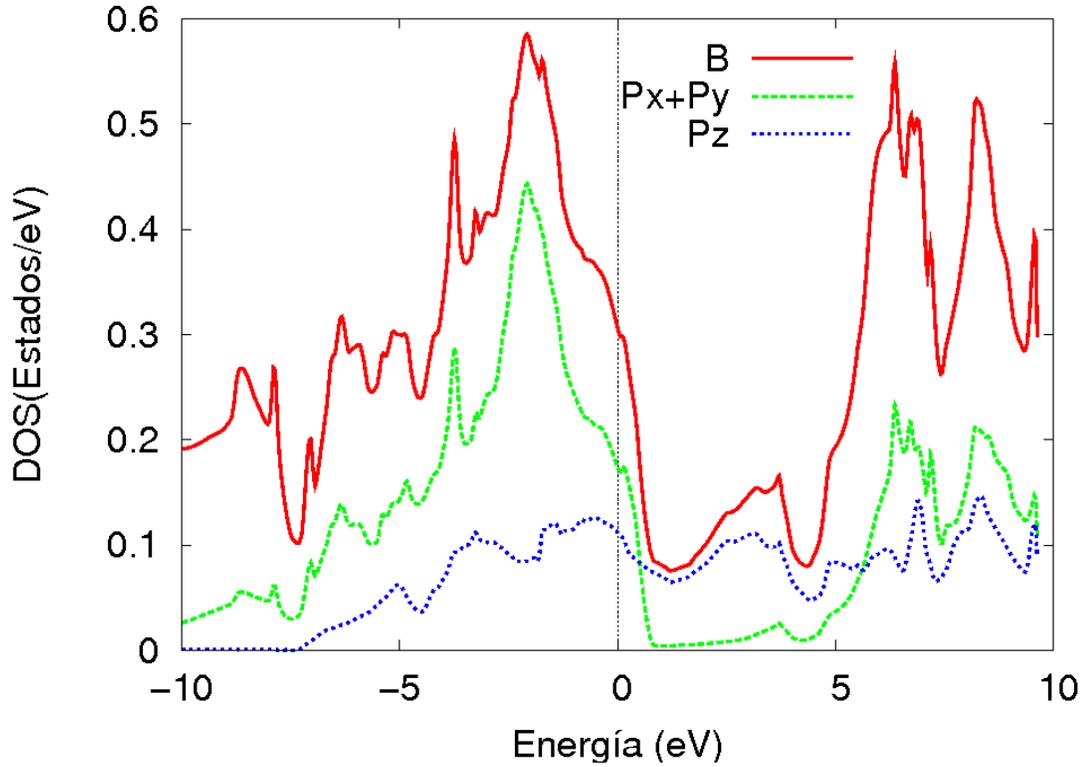


Figura 2.15: Contribución de **B** a la densidad de estados.

Un parámetro importante para la superconductividad, es la densidad de estados al nivel de Fermi (DOS cuando energía=0 eV), en la figura 2.15 se muestra que hay una mayor contribución a la DOS al nivel de Fermi por parte de los orbitales $P_x + P_y$, pero la DOS al nivel de Fermi no es el único factor importante para la superconductividad, por lo que a partir de ésta no se puede inferir mucho sobre las propiedades superconductoras del MgB_2 .

2.3.3. Estructura de bandas

Se hizo el cálculo de estructura de bandas en las direcciones de mayor simetría en la primera zona de Brillouin. En la figura 2.16 se muestra la estructura de bandas del MgB_2 , en la figura 2.17 a) se muestra resaltada la contribución total a la estructura de bandas por parte del **Mg** y en 2.17 b) la del **B**, se puede ver que los átomos de **B** tienen mayor relevancia en cuanto a la aportación a la estructura de bandas. En la figura 2.18 a) se muestra resaltada la contribución de los orbitales P_z (Bandas π) y en 2.18 b) la contribución de los orbitales $P_x + P_y$ (bandas σ), se puede ver que las bandas σ son casi planas en la dirección $\Gamma - A$ y están cerca del nivel de Fermi, esto nos dice que dichas bandas tienen una conductividad casi 2D, es decir, son anisotrópicas; en cambio las bandas π muestran un carácter isotrópico.

En la figura 2.19 se muestran las superficies de Fermi del MgB_2 , se puede ver que las superficies al rededor de la línea $\Gamma - A - \Gamma$ son casi tubulares (estas superficies corresponden a las bandas σ), y dado que la velocidad de los portadores es perpendicular a la superficie de Fermi, estas superficies son de carácter 2D, las otras superficies corresponden a las bandas π y son de carácter 3D.

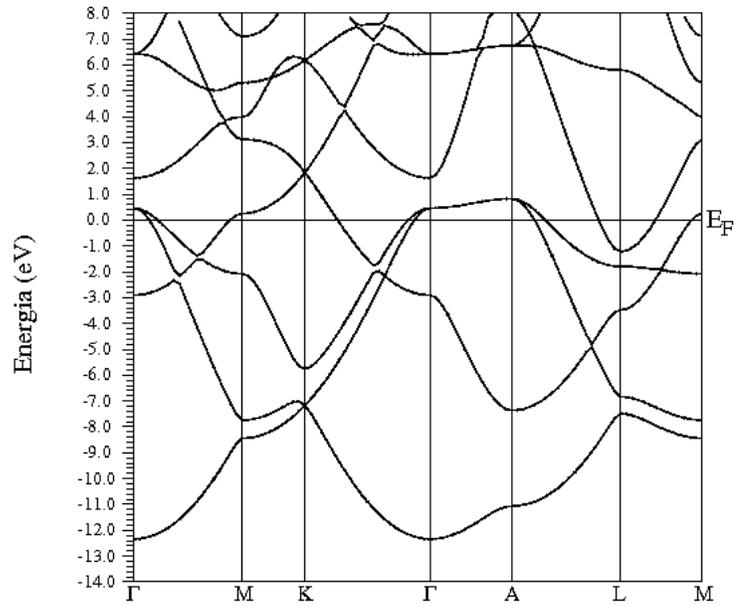


Figura 2.16: Estructura de Bandas del MgB_2

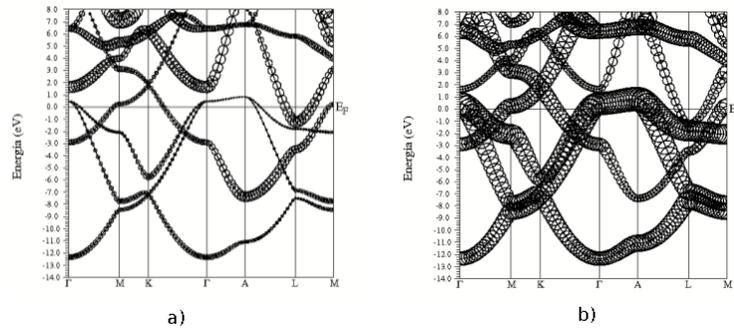


Figura 2.17: El programa WIEN2k nos permite resaltar por separado las distintas contribuciones a la estructura de bandas por parte del **B** y el **Mg**, en a) se resalta la contribución total del **Mg**, y en b) la contribución total del **B**.

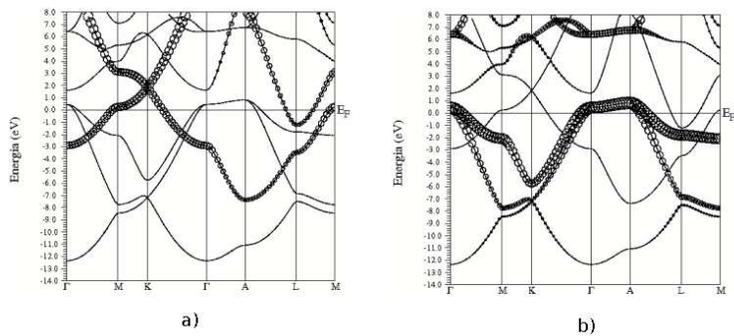


Figura 2.18: El programa WIEN2k nos permite resaltar por separado las distintas contribuciones a la estructura de bandas por parte de los distintos orbitales del **B**, en a) se resaltan los orbitales P_z (bandas π) del **B**, y en b) los orbitales $P_x + P_y$ (bandas σ) del **B**.

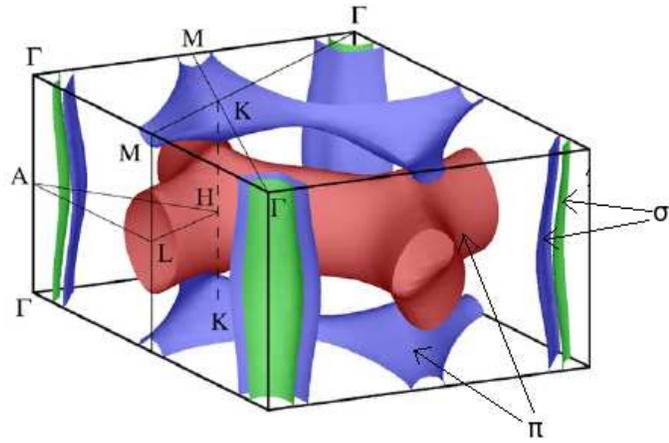


Figura 2.19: Superficies de Fermi del MgB_2 , se señalan las superficies correspondientes a las bandas σ y a las bandas π (la figura está tomada de [15]).

Capítulo 3

MgB_2 bajo presión: T_c y Anisotropía

3.1. Aproximación de la presión sobre el MgB_2

Con el programa WIEN2k se puede calcular la densidad de carga, densidad de estados, la frecuencia de los fonones, estructura de bandas, se pueden optimizar los parámetros cristalinos (entre otras cosas).

Para encontrar como se ven afectados los parámetros $\mathbf{a}=\mathbf{b}$, \mathbf{c} , del MgB_2 con la presión se hizo (con el programa WIEN2k) una optimización de la relación a/c , manteniendo el volumen constante para tres volúmenes: un volumen inicial V_0 , $0.92V_0$ y $0.84V_0$ con esta información se obtuvieron los parámetros de red ($\mathbf{a}=\mathbf{b}$, \mathbf{c}) que se muestran en la figura 3.1, después se interpolaron los parámetros para $0.96V_0$ y $0.88V_0$ ajustando los datos de la figura 3.1 a una ecuación cuadrática.

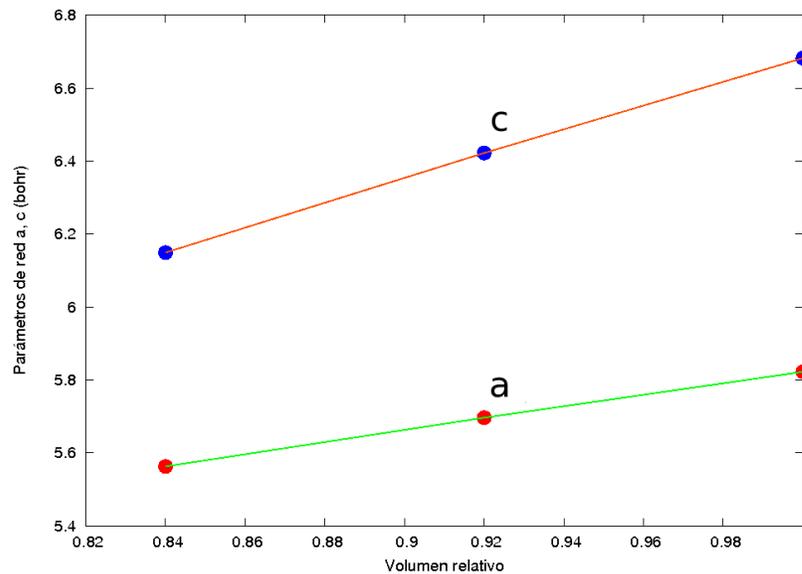


Figura 3.1: Parámetros de red en función del volumen.

Con los parámetros encontrados se calculó la energía total en función del volumen de la celda primitiva (figura 3.2) y se usó una curva teórica que se ajusta a los datos (esta curva se conoce como la ecuación de Birch-Murnaghan [7]).

La presión en función del volumen se puede encontrar con la siguiente ecuación: $P = -\frac{dE}{dV}$, donde P es la presión, E la energía total y V el volumen (Estevez y de la Mora [7]).

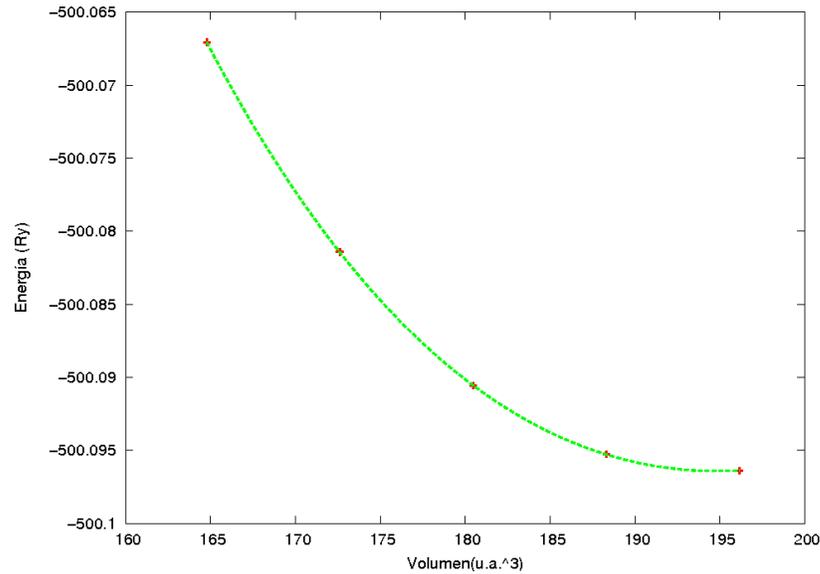


Figura 3.2: Energía total en función del volumen.

Cuando sometemos el MgB_2 a presión, se reducen los parámetros y como ya habíamos dicho en la sección 2.3.1, se espera que el compuesto sea mecánicamente anisotrópico: el enlace $B-B$ es más fuerte que el enlace $Mg-B$, por tanto, se espera que el parámetro c se reduzca más con la presión que el parámetro a . En la figura 3.3 se observa como cambian los parámetros con la presión, se puede ver que el parámetro c reduce casi al doble que el parámetro a .

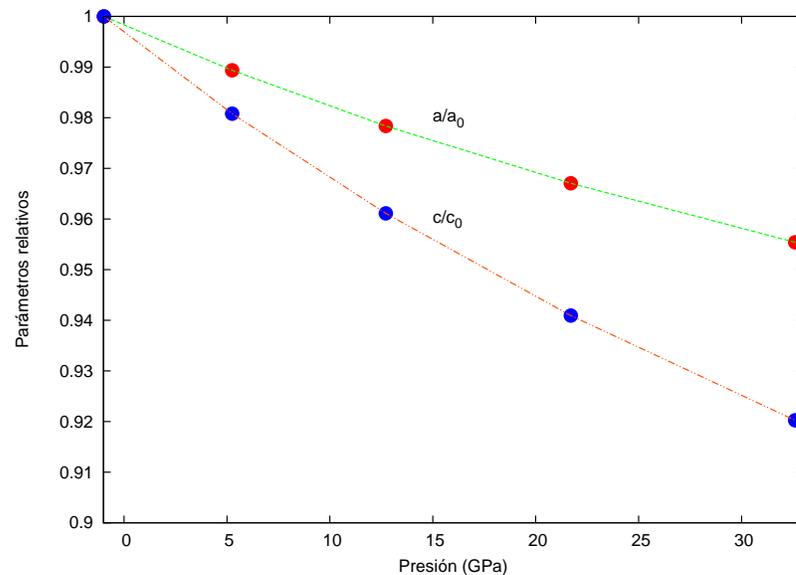


Figura 3.3: Parámetros relativos (relativos a la presión inicial P_0) en función de la presión.

Se puede ver también en la figura 2.3.1 que la presión inicial es negativa, esto se debe a

lo siguiente: los parámetros que introducimos inicialmente son los parámetros de red experimentales ($\mathbf{a}=\mathbf{b}=3.084 \text{ \AA}$, $\mathbf{c}=3.522 \text{ \AA}$), al calcular la presión en función del volumen con el programa WIEN2k, éste encuentra una presión negativa para el volumen inicial, el significado físico que puede tener esto es que el material se relaja y por consiguiente los parámetros que pusimos inicialmente se ven modificados. En la Tabla 3.1 se muestra una comparación de los parámetros de red que obtuvimos con el programa WIEN2k, con los obtenidos en [16] con la teoría de Eliashberg y con los experimentales, la relación de los valores experimentales entre los valores calculados ($\frac{\text{valor experimental}}{\text{valor calculado}}$) para los valores calculados en este trabajo: 1.0009 para el parámetro \mathbf{a} , 0.9963 para el parámetro \mathbf{c} , para los valores calculados en [16]: 1.0046 para el parámetro \mathbf{a} , 0.9865 para el parámetro \mathbf{c} .

Tabla 3.1: Parámetros calculados en este trabajo con el programa WIEN2k comparados con los que se obtuvieron en [16] con la teoría de Eliashberg y con los valores experimentales.

Parámetros de red	Calculados con WIEN2k	Calculados con Eliashberg	Experimental
\mathbf{a} (Å)	3.081	3.07	3.084
\mathbf{c} (Å)	3.535	3.57	3.522

3.2. Aproximación de la temperatura crítica

Este trabajo se hizo bajo la hipótesis (basada en datos experimentales) de que las bandas σ del boro son las más importantes para la superconductividad ya que hay un acoplamiento electrón-fonón muy intenso con estas bandas y los fonones E_{2g} [2], entonces los cálculos para la conductividad, densidad de estados, se hicieron sólo sobre estas bandas.

En el MgB_2 las bandas σ que están cerca del nivel de Fermi, se pueden aproximar por bandas parabólicas, y se ha probado que para dichas bandas el acoplamiento electrón-fonón está dado por la expresión de Hopfield [10]:

$$\lambda = \frac{ND^2}{M\omega^2} \quad (3.1)$$

Donde N es la densidad de estados al nivel de Fermi, M es la masa atómica, ω es la frecuencia de los fonones (en este caso aproximamos la frecuencia de los fonones E_{2g}), D es un parámetro asociado con la interacción electrón-fonon (más adelante se explicara como se obtuvo). Una aproximación para la temperatura crítica esta dada por:

$$T_c \sim \omega e^{(-1/\lambda)} \quad (3.2)$$

Lo que se hizo fue calcular con WIEN2k una aproximación de estos parámetros en distintas presiones para hacer una aproximación de la T_c y ver como varía en función de la presión.

3.2.1. Aproximación de la Densidad de Estados

La densidad de estados se calculó usando el archivo *.energy (el archivo *.energy nos da los eigenvalores de todos los puntos \mathbf{k} que calculamos, ver apéndice B.3) y un programa hecho por Pablo de la Mora que usando el archivo *.energy, calcula la densidad de estados para las energías correspondientes a las bandas σ simplemente buscando los estados correspondientes a

dichas bandas y viendo en que intervalo de energía caen, en la figura 3.4 se muestra el número de estados por eV para 34476 puntos k (este número significa los puntos k en que fue dividida la celda primitiva). La curva continua es el ajuste de una recta con una porción de los datos (se usaron sólo los datos que se parecen a una recta en la grafica 3.4, por simplicidad) para poder interpolar la densidad de estados al nivel de Fermi, es decir, la densidad de estados cuando Energía=0 eV (la interpolación se hizo con el programa Gnuplot).

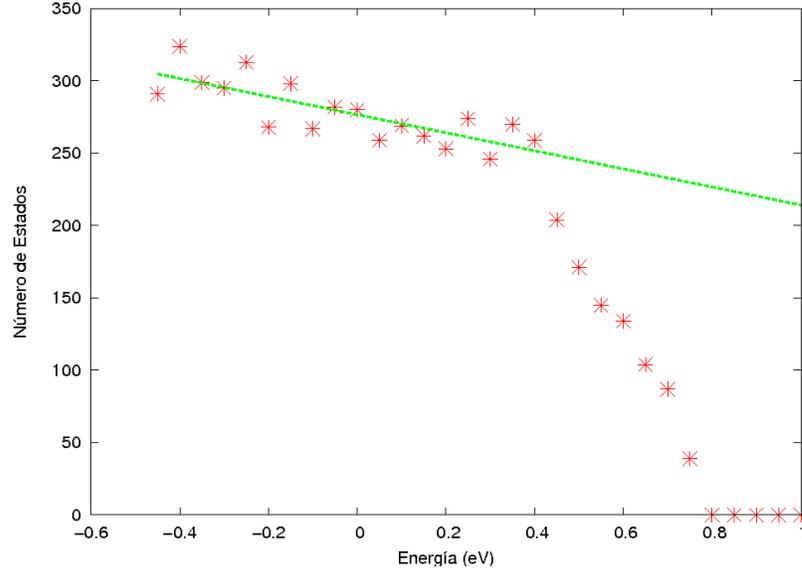


Figura 3.4: Número de estados por eV, la línea continua es un ajuste a una recta que se hizo para interpolar la densidad de estados al nivel de Fermi (Energía=0 eV).

3.2.2. Aproximación de la frecuencia de los fonones

De los fonones del MgB_2 hay unos en particular que son más importantes para la superconductividad ya que hacen que la interacción electrón-fonón sea más intensa, estos son los fonones E_{2g} (un esquema del movimiento de estos fonones se muestra en la figura 2.3, en este trabajo se aproximó de los fonones mostrados en la figura 2.3 a)), entonces para cada presión se calculó la frecuencia asociada a ellos (ω), ésta se encontró simplemente desplazando los átomos de boro en direcciones y magnitud que coinciden con dichos fonones, encontramos la energía en cada posición y se aproximaron a un oscilador armónico simple de la siguiente forma: la expresión para la energía de un oscilador armónico.

$$E = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.3)$$

Donde E es la energía k la constante del resorte, que en este caso está asociada al enlace entre los átomos de boro, x el desplazamiento con respecto a la posición original, m la masa del átomo y v la velocidad, la relación de la frecuencia con la expresión 3.3 es la siguiente:

$$\omega^2 = \frac{k}{m} \quad (3.4)$$

Para cada desplazamiento se encontró la energía, y se hizo un ajuste de las energías a una ecuación cuadrática para encontrar k .

3.2.3. Aproximación del parámetro D

El parámetro D está relacionado con la interacción electrón-fonón, es decir, este parámetro nos dice como se ve afectada la energía de los electrones por el efecto del movimientos de los átomos en la red, en este caso por el movimiento de los átomos de boro. La teoría de Eliashberg tiene una expresión para este parámetro [17], pero es una expresión muy complicada; en [10] se define como: “ $\pm Du$ es el desdoblamiento de la parte superior de la banda degenerada σ en la zona centro por el desplazamiento de un fonón eu con eigenvector e y energía ω ”, es decir, necesitamos ver como se ve afectada la banda σ por el efecto de mover los átomos de boro en el punto Γ , esto lo podemos ver en la estructura de bandas: en la figura 3.5 a) se muestra la estructura de bandas del MgB_2 y se señala la banda σ que va del punto Γ al punto A , esta banda corresponde a los orbitales $P_x + P_y$, al cambiar la posición del átomo de boro se separa en los orbitales P_x y P_y como se muestra en la figura 3.5 b) y c), para aproximar el parámetro D , calculamos esta separación para cada una de las posiciones del átomo de boro (posiciones de los fonones E_{2g}) en función de dicha posición y ajustamos a una función cuadrática (de manera similar a como aproximamos la frecuencia de los fonones), en donde el coeficiente del término cuadrático es lo que tomamos como el parámetro D . Lo anterior se hizo para cada una de las presiones.

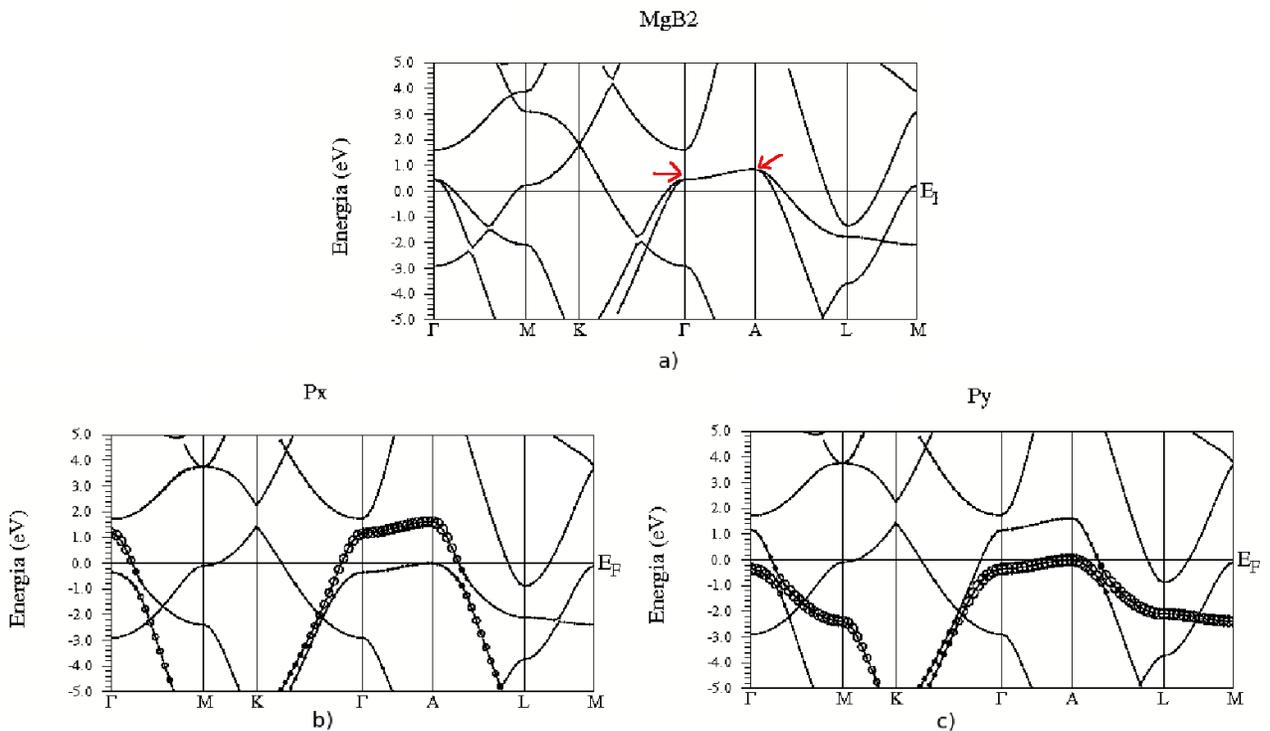


Figura 3.5: En a) se muestra la estructura de bandas del MgB_2 y se señala la banda σ en el punto Γ , esta banda corresponde a los orbitales $P_x + P_y$. En b) y c) se muestra el efecto sobre la estructura de bandas por el efecto de cambiar de posición el átomo de boro, en b) se muestra resaltada la energía correspondiente al orbital P_x , y en c) se resalta la energía correspondiente al orbital P_y , se puede ver que la banda σ se desdobra por el efecto de mover el átomo de boro, cabe aclarar que los nombres de los puntos Γ , M , K , A , L en el caso de b) y c) ya no se llaman así porque al mover el átomo de boro se rompe la simetría hexagonal; pero para fines de comparación se les puso igual que en a).

3.3. Conductividad y Anisotropía eléctricas

En un cristal perfecto, cuando no hay colisiones el modelo semiclásico de movimiento predice que la posición \vec{r} y el vector de onda \vec{k} de cada electrón evolucionan con las siguientes ecuaciones de movimiento (Ashcroft [18]):

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \quad (3.5)$$

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -e \left[\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right] \quad (3.6)$$

Donde $\vec{v}_n(\vec{k})$ es la velocidad del electrón, el subíndice n se refiere a la n -ésima-banda de energía, este modelo supone que se conoce completamente la estructura de bandas. En equilibrio térmico, la contribución de la densidad electrónica de estos electrones en la n -ésima-banda con vectores de onda \vec{k} en un elemento de volumen infinitesimal $d\vec{k}$ del espacio de momentos esta dada por la distribución de Fermi:

$$f(\epsilon_n(\vec{k})) \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} = \frac{d\vec{k}/4\pi^3}{e^{(\epsilon_n(\vec{k}) - \mu)/k_B T} + 1} \quad (3.7)$$

Sin embargo las vibraciones y las impurezas de los átomos de la red provocan que si haya colisiones, entonces se propone un tiempo de relajación (τ) que es el intervalo medio de tiempo entre las colisiones [18]. La conductividad en la n -ésima-banda viene dada por:

$$\sigma^{(n)} = e^2 \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \tau_n(\epsilon_n(\vec{k})) \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) \left(\frac{-\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon = \epsilon_n(\vec{k})} \quad (3.8)$$

La conductividad es entonces la suma de las contribuciones de cada banda:

$$\sigma = \sum_n \sigma^{(n)} \quad (3.9)$$

Para un metal $\frac{-\partial f}{\partial \epsilon}$ se puede aproximar a una función delta en E_F y $\tau_n(\epsilon_n(\vec{k}))$ se convierte en una constante y sale de la integral, entonces la integral se puede calcular de la estructura de bandas, en donde la contribución de una banda a la conductividad en una dirección específica es proporcional a la pendiente en E_F [19].

La conductividad en una dirección específica viene dada por:

$$\sigma_\alpha^{(n)} = \frac{e^2 \tau_n}{\hbar \Omega_0} \int dA_\alpha \sum_i |v_\alpha^{ni}(k_F)| \quad (3.10)$$

Donde τ_n es el tiempo de relajación, n es el índice de banda, Ω_0 es el volumen de normalización, A_α es el área perpendicular a k_α , $v_\alpha^{ni}(k_F)$ es la velocidad del electrón en la dirección α . En la ecuación 3.10 hay dos contribuciones a la conductividad: por un lado el vector de área que está sobre la superficie de Fermi dA , y por otro el vector v , dado que ambos vectores son paralelos, entonces en dos direcciones diferentes $v_a/v_c = dA_a/dA_c$, entonces $d\sigma_a^n/d\sigma_c^n = v_a dA_a/v_c dA_c = (dA_a/dA_c)^2 = (v_a/v_c)^2$, para superficies de Fermi simples como planos, cilindros

(caso de materiales muy anisotrópicos), esferas, elipsoides (caso de materiales isotrópicos) esta expresión se puede aproximar como:

$$\sigma_a^n / \sigma_c^n \approx \left(\frac{A_a}{A_c} \right)^2 \approx \left(\frac{v_a}{v_c} \right)^2 \quad (3.11)$$

La expresión 3.11 nos permite tener una idea de la anisotropía simplemente observando las superficies de Fermi comparando el área en distintas direcciones o las pendientes de las bandas [20].

Para el MgB_2 hemos dicho anteriormente que las bandas σ son las relevantes para la superconductividad, entonces calculamos la conductividad de dichas bandas en la dirección del plano de boros (que denotaremos como: σ_a) y en la dirección perpendicular al plano de boros (que denotaremos como: σ_c).

La conductividad se calculó con un programa hecho por Pablo de la Mora y no con el programa WIEN2k, ya que calculamos sólo la conductividad en unas bandas en particular: se hizo de la siguiente manera: al correr el programa **LAPW1** se genera un un archivo con extensión *.energy, el cual nos da los eigenvalores de todos los puntos k que calculamos, (se muestra parte del archivo -ya que es muy grande- en el apéndice B.3). Lo que hace el programa es tomar los puntos k del archivo *.energy y ver si entre dos puntos, la energía correspondiente a las bandas σ pasa por la energía de Fermi, si es así, calcula el incremento de energía, es decir, hace una aproximación de la pendiente de la banda de energía y después la multiplica por el área que involucra los parámetros \mathbf{a} y \mathbf{c} , todo esto para hacer una aproximación de la ecuación 3.10. Debido a que esta aproximación es muy burda se tomaron muchos puntos k (34476).

En la figura 3.6 se muestra la conductividad calculada (parámetros relativos) en función de la presión en la dirección del plano de boros (σ_a) y en la dirección perpendicular al plano de boros (σ_c): se observa que σ_a disminuye mientras que σ_c aumenta, es decir, al someter el MgB_2 a presión los planos de boro se acercan provocando mayor traslape de los orbitales σ de diferentes planos provocando una mayor comunicación en la dirección perpendicular a los planos de boros y en consecuencia aumentando la conductividad eléctrica en esa dirección; por el contrario la conductividad en la dirección de los planos disminuye.

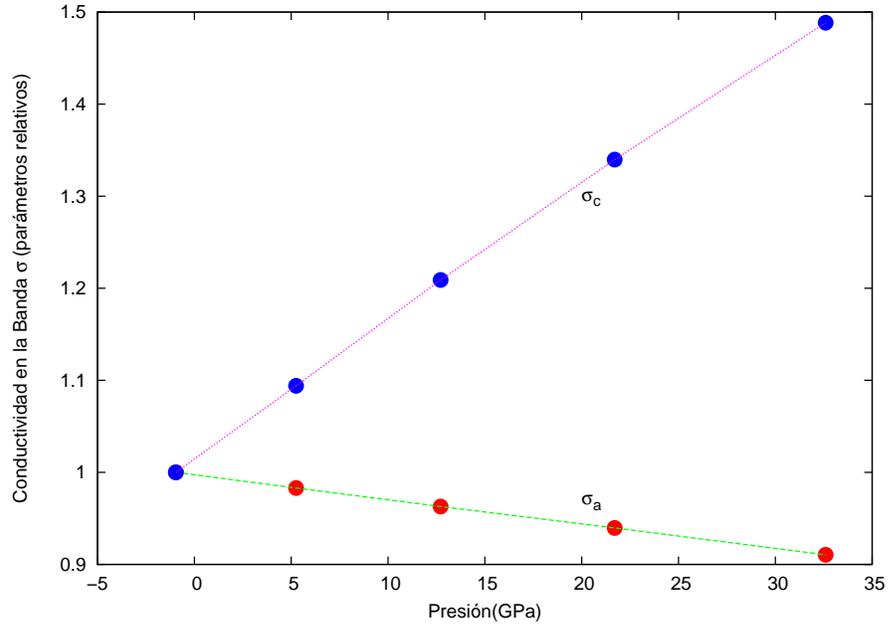


Figura 3.6: Conductividad en la dirección del plano de boros (σ_a) y en la dirección perpendicular al plano de boros (σ_c) en función de la presión.

Definimos la anisotropía eléctrica de las bandas σ como:

$$Anisotropia_{elec} = \frac{\sigma_a}{\sigma_c} \quad (3.12)$$

Donde σ_a es la conductividad en el plano de Boros y σ_c es la conductividad en la dirección perpendicular a dicho plano. Observamos que también disminuye con la presión (figura 3.7).

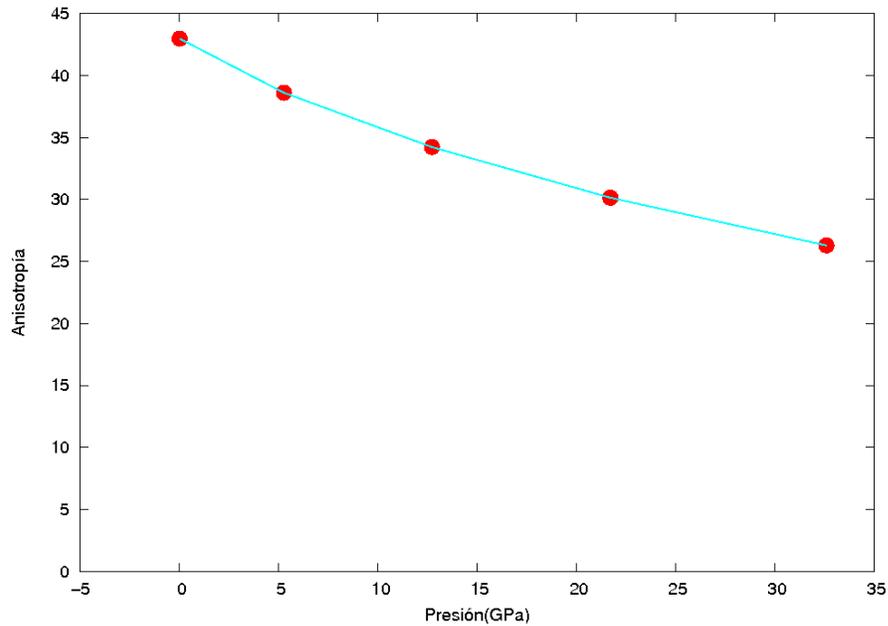


Figura 3.7: Anisotropía ($\frac{\sigma_a}{\sigma_c}$) en función de la presión.

Una vez calculados los parámetros N , ω , D , se graficaron parámetros relativos (relativos a P_0) en función de la presión para ver las tendencias, en la figura 3.8 se muestran dichos parámetros, se puede ver que ω crece, por lo tanto el fonón se endurece, N decrece y D se incrementa suavemente. Con estos parámetros calculamos la aproximación de la T_c , en la figura 3.9 se muestra que la T_c en función de la presión, se puede ver que disminuye. Para fines de comparación en la misma gráfica se muestran los resultados de otro cálculo teórico de la T_c en función de la presión hecho en [16], los datos experimentales tomados de [4], y también se muestra en la misma gráfica la anisotropía eléctrica.

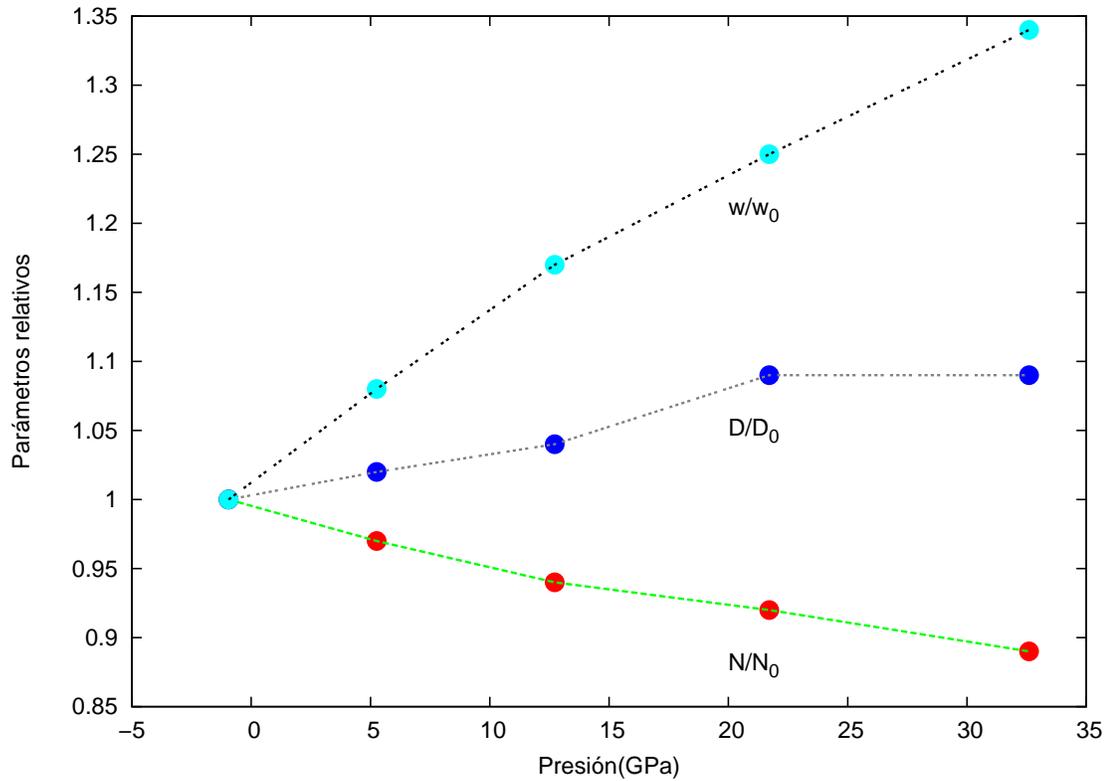


Figura 3.8: Parámetros relativos en función de la presión

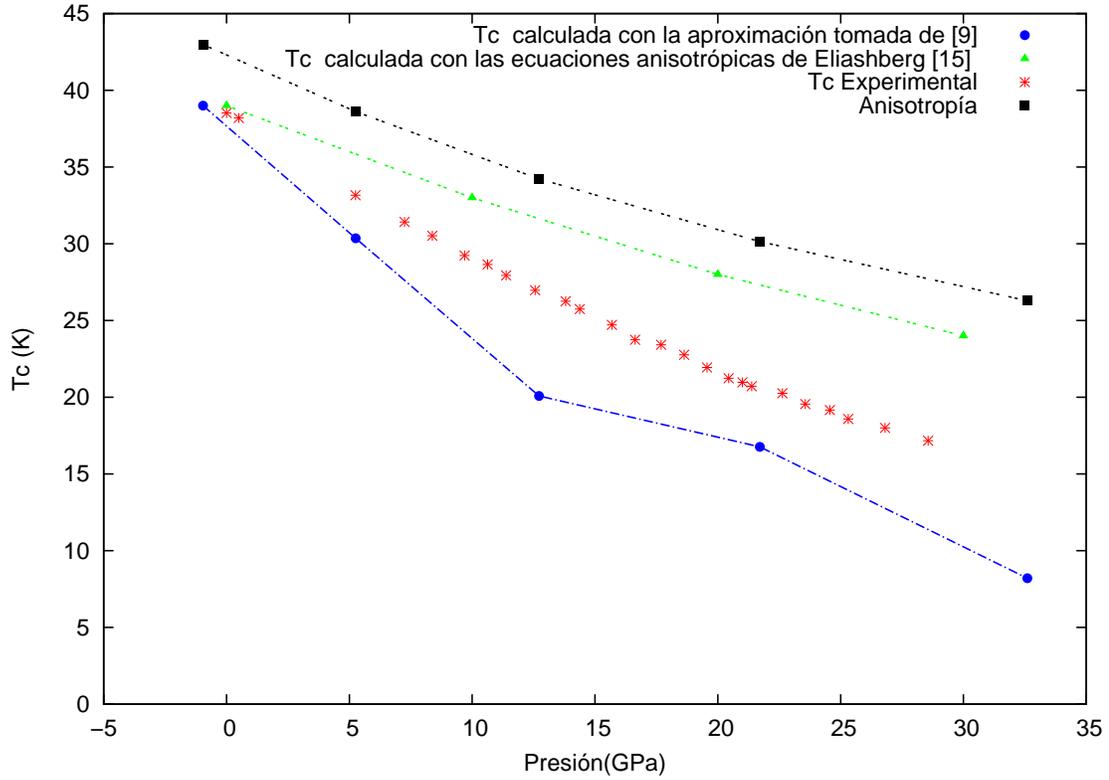


Figura 3.9: T_c en función de la presión calculada con la aproximación que se hizo con la aproximación tomada de [10], con la aproximación tomada de [16], experimental, y además se añadió la anisotropía eléctrica (es adimensional), la cual se puso para fines de comparación.

En la figura 3.9 se puede ver que la aproximación que se hizo en el presente trabajo para la T_c en función de la presión (T_c calculada con la aproximación tomada de [10]) disminuye más rápido que la experimental, esto puede ser porque nuestra aproximación es demasiado burda o que el modelo usado no es tan bueno; sin embargo, hay otro cálculo mucho más completo (ya que lo hacen con las ecuaciones Eliashberg) hecho en [16] que tampoco se ajusta a los datos experimentales, lo que nos indica que la teoría no logra explicar de forma satisfactoria la disminución de la T_c con la presión.

También en la figura 3.9 se muestra la anisotropía en función de la presión, se puede ver que disminuye con la presión, lo que sugiere que existe una correlación entre la T_c y la anisotropía eléctrica.

Por otro lado en [5] se hace un análisis del efecto del dopaje con aluminio y carbono en el MgB_2 : muestran que la anisotropía disminuye conforme se dopa con aluminio y carbono, también se concluye que el llenado de bandas tiene que ver con la pérdida de anisotropía y está relacionado también con la disminución de la T_c . En [8] se hace un análisis de la pérdida de anisotropía eléctrica en función de la sustitución con escandio (Sc), allí se concluye que la pérdida de anisotropía eléctrica está relacionada con la disminución de la T_c . Lo que refuerza la idea de que la anisotropía es un factor importante para la superconductividad.

Capítulo 4

Conclusiones

- La teoría de la superconductividad que se usó en el presente trabajo para calcular la T_c del MgB_2 , considera principalmente las siguientes parámetros: La interacción electrón-fonón y la densidad de estados al nivel de Fermi. Se hizo una aproximación de estos parámetros haciendo consideraciones sencillas, por ejemplo al hacer los cálculos sólo para ciertas bandas (bandas σ , ya que se considera que dichas bandas son las importantes para la superconductividad), considerar que los átomos se mueven como un oscilador armónico; aún con estas aproximaciones tan sencillas, se puede ver en la figura 3.9 que reproducen cualitativamente el comportamiento de la T_c en función de la presión.
- La anisotropía eléctrica que se aproximó en este trabajo se define como $\frac{\sigma_a}{\sigma_c}$, donde σ_a es la conductividad en el plano de boros, σ_c es la conductividad perpendicular al plano de boros, se puede ver en la figura 3.9 que también disminuye con la presión, lo que sugiere que puede existir una correlación entre T_c y anisotropía, además en otras situaciones como dopaje con Al , C [5], Sc [8], la anisotropía y la T_c también disminuyen, esto refuerza la idea de que existe una correlación entre ambas.
- En la figura 3.9 se muestra el cálculo que se hizo en el presente trabajo, los valores experimentales y otro cálculo (hecho con la teoría de Eliashberg) de la dependencia de la T_c en función de la presión, se puede ver que no se logra explicar satisfactoriamente la disminución de la T_c (ya que los cálculos no se ajustan a los valores experimentales), por otro lado hay evidencia de una correlación entre la T_c y la anisotropía (disminuye con la presión y otros trabajos evidencian una correlación con la T_c). Este trabajo sugiere que la anisotropía eléctrica es un parámetro importante (que no se considera en la teoría utilizada, y en la teoría de Eliashberg), para poder explicar más satisfactoriamente la disminución de la T_c con la presión.

Apéndice

Apéndice A

Programas utilizados

A.1. WIEN2k

A.1.1. Estructura general del programa

Para este trabajo se usó el paquete WIEN2k que fué desarrollado en Viena y está basado en la teoría de funcionales de la densidad. El código de este paquete está escrito en lenguaje fortran y se ejecuta en un sistema operativo linux. El paquete se puede utilizar de dos formas: mediante una terminal del sistema operativo o a través de un explorador de internet, el programa se basa en el método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW por sus siglas en inglés) .

A.1.2. El método LAPW

El método LAPW se basa en la teoría de Funcionales de la Densidad, primero veamos las ideas del método de ondas planas aumentadas (APW por sus siglas en inglés), los electrones que se encuentran muy lejos de los núcleos están más o menos “libres”, estos electrones se describen por ondas planas; cerca del núcleo el potencial es casi nuclear, por lo que las funciones de onda tipo atómico son una base más apropiada, por lo anterior el espacio se divide en dos regiones: se traza una esfera alrededor del núcleo de cada átomo que no se traslapan (ver figura A.1), dichas esferas se conocen como *esferas de muffin tin*, y la región ocupada por estas esferas se le conoce como *región de muffin tin* (en la figura A.1 se denota por **I**); a la región que queda fuera de las esfera se le conoce como *región intersticial* (en la figura A.1 se denota por **II**), en la región intersticial se usan ondas planas, dentro de las esferas de *muffin tin* se usan ondas de tipo atómico, lo que se hace es empatar las ondas planas con las ondas de tipo atómico y lo que resulta son ondas planas aumentadas, en la figura A.2 se muestra un esquema general de las ondas planas aumentadas.

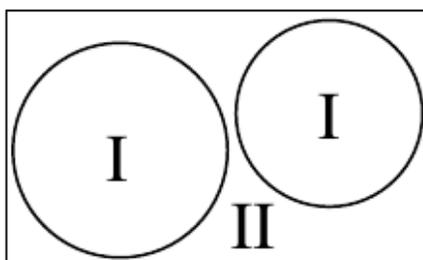


Figura A.1: Partición del espacio en dos regiones: *región de muffin tin (I)*, *región de intersticial (II)*.

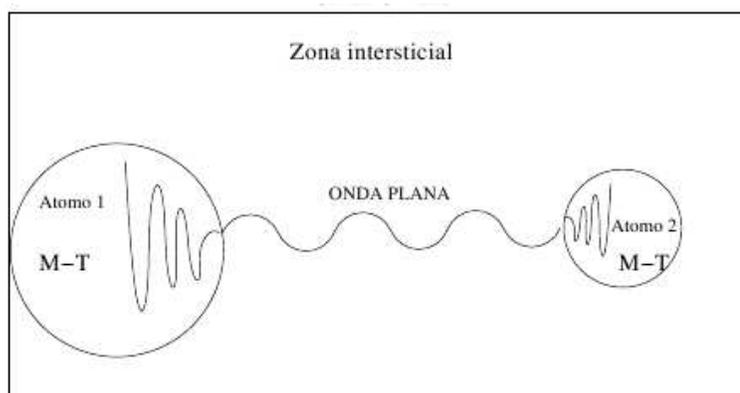


Figura A.2: Esquema de una onda plana aumentada.

A.1.3. Programas de inicialización

Antes de empezar a realizar los cálculos de las propiedades de una estructura, debe ejecutarse una serie de programas que preparan los valores iniciales, a continuación se hace una breve explicación de dichos programas.

StructGen: Programa que recibe los datos de la estructura cristalina. Antes de empezar se requiere introducir la información de la estructura cristalina, como son: los átomos que están en la estructura, las posiciones en la celda, y optativamente la simetría de la celda (grupo espacial), este programa genera un archivo con extensión `.struct` (en el apéndice B.1 se anexa el archivo, en nuestro caso lo llamamos `MgB2.struct`), en la figura A.3 se muestra este programa ejecutado desde un explorador de internet.

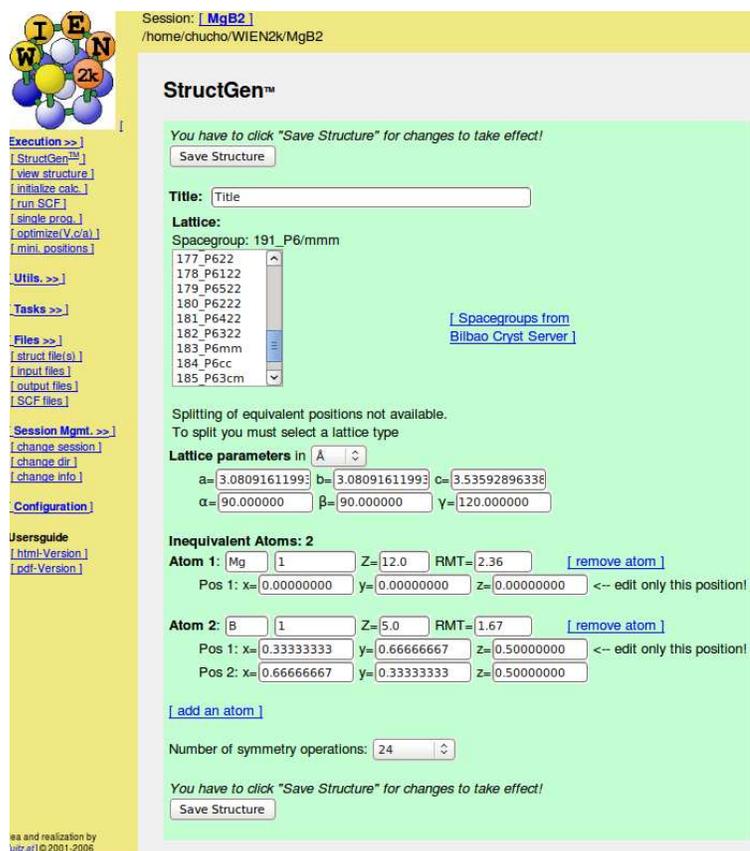


Figura A.3: En esta parte se introducen los datos de la estructura cristalina.

Por otro lado, antes de iniciar con los cálculos hay que ejecutar programas de inicialización, en la figura A.4 se muestran los programas de inicialización ejecutados desde un explorador de internet.

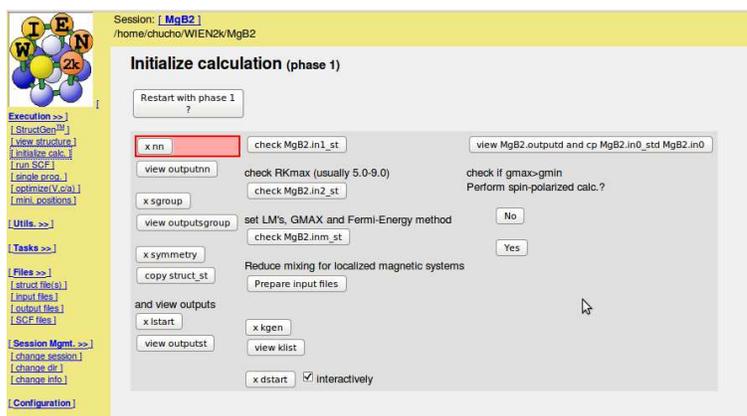


Figura A.4: En esta parte se hacen los cálculos de inicialización.

- **x nn:**

Este programa calcula las distancias a primeros vecinos partiendo de la información del

archivo `.struct` y verifica que las esferas de muffin tin no se traslapen, si esto ocurre, manda un mensaje de error.

- **x sgroup:**
Este programa calcula la simetrías del cristal, verifica que se cumplan las reglas de cristalografía y en su caso corrige el archivo `struct`.
- **x symmetry:** Calcula las simetrías del grupo espacial y las incorpora al `struct`.
- **x lstart:** Calcula las densidades de carga atómicas iniciales necesarias para los cálculos.
- **x kgen:** Genera una malla de vectores k en la zona de Brillouin, el programa pide el número de vectores que se van a utilizar.
- **x dstart:** Calcula la densidad de carga inicial y las ondas planas en el espacio intersticial, usando las densidades de carga atómicas encontradas con el programa **x lstart**.

A.1.4. Cálculos de campo autoconsistente

Al terminar los programas de inicialización debe correrse el ciclo SCF (programa que hace los cálculos de campo autoconsistente) que consta de los siguientes programas:

- **LPAW0:**
Este programa calcula el potencial total como la suma del potencial de Coulomb y el potencial de intercambio y correlación utilizando la densidad electrónica total.
- **LAPW1:**
Este programa prepara el Hamiltoniano, calcula los valores y vectores propios por el método de diagonalización.
- **LAPW2**
Este programa calcula las densidades de carga y la energía de Fermi.
- **LCORE:**
Calcula los vectores propios del core y la contribución del core a las fuerzas atómicas.
- **MIXER**
Este programa mezcla las densidades de entrada y salida, calcula la energía total y las fuerzas atómicas.

En la figura A.5 se muestra un diagrama de flujo que muestra como se van ejecutando los programas. Para mayor información sobre este programa se puede consultar su página web, disponible en: <http://www.wien2k.at/>.

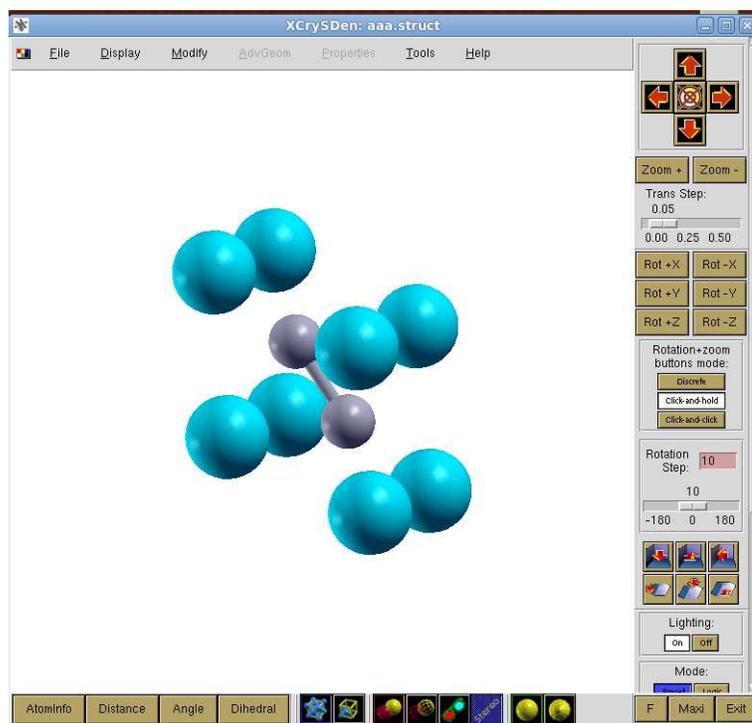


Figura A.6: Estructura cristalina visualizada con el programa XCRYSDEN.

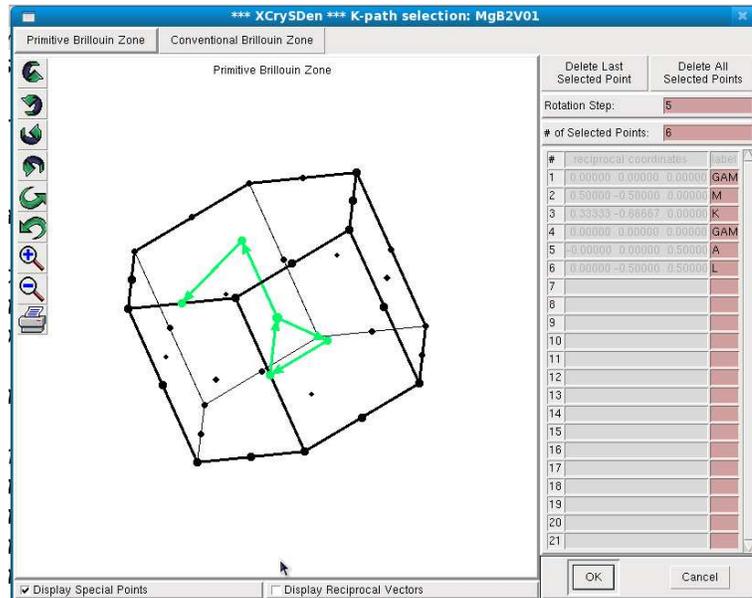


Figura A.7: Estructura cristalina visualizada con el programa XCRYSDEN.

Usamos este programa para visualizar las superficies de Fermi, elegir el camino para el cálculo de la estructura de bandas, etc. El programa XCRYSDEN es gratuito y se puede descargar su página web oficial disponible en: <http://www.xcrysdn.org/>.

A.3. Gnuplot

Gnuplot es un programa que sirve para hacer gráficas en dos y tres dimensiones, este programa hace además ajuste de curvas e interpolaciones. En el presente trabajo se usó para graficar los parámetros calculados y hacer algunas interpolaciones.

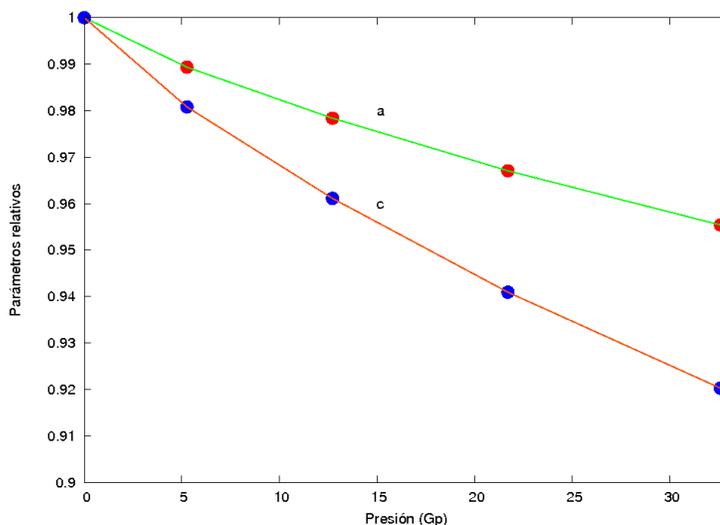


Figura A.8: Gráfica de los parámetros relativos del cristal MgB_2 hecha con Gnuplot.

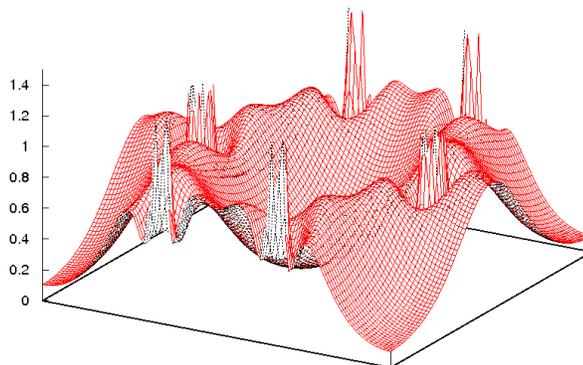


Figura A.9: Densidad de carga electrónica graficada en tres dimensiones con Gnuplot.

El programa Gnuplot es también gratuito y está disponible para varios sistemas operativos (Windows, Linux, Mac), se puede descargar de su página web oficial en: <http://www.gnuplot.info/>.

Apéndice B

Archivos usados para realizar los cálculos

B.1. Archivo *.struct

Este archivo se genera al correr el programa **StrucGen** y nos da la siguiente información: El grupo espacial al que pertenece la estructura, los parámetros de red: $\mathbf{a}=\mathbf{c}$, los ángulos, la posición de los átomos, y las operaciones de simetría.

```
Title
H LATTICE,NONEQUIV.ATOMS: 2191_P6/mmm
MODE OF CALC=RELA unit=ang
5.833587 5.833587 6.655618 90.000000 90.000000 120.000000
ATOM -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
MULT= 1 ISPLIT= 4
Mg NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 2.35 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=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.50000000
MULT= 2 ISPLIT= 4
-2: X=0.66666667 Y=0.33333333 Z=0.50000000
B NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.67 Z:5.0
LOCAL ROT MATRIX:
1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
24 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
-1 0 0 0.00000000
-1 1 0 0.00000000
0 0 -1 0.00000000
1
-1 0 0 0.00000000
-1 1 0 0.00000000
0 0 1 0.00000000
2
.
.
.
1 0 0 0.00000000
0.00000000
1 -1 0 0.00000000
0 0 1 0.00000000
24
```

B.2. Archivo *.scf

Cuando se están ejecutando los cálculos, la información de cada iteración se guarda en un archivo con extensión *.scf, y contiene datos importantes de nuestra estructura, en particular tomamos la energía total y la energía de Fermi de este archivo, a continuación se muestran las líneas del archivo donde se muestra esa información:

```
.
.
Energy to separate low and high energystates: -0.46351
:NOENUMBER OF ELECTRONS = 16.000
```

```

:FERF E R M I - ENERGY(TETRAH.M.)= 0.49506
.
.
:NEC03: NUCLEAR AND ELECTRONIC CHARGE 22.00000 22.00000 1.00000
:ENE***** TOTAL ENERGY IN Ry = -500.095911

```

B.3. Archivo *.energy

Este archivo contiene los eigenvalores de /todos los puntos k que calculamos, a continuación se muestra parte (ya que es muy grande) del archivo *.energy que generamos, donde se muestran las energías para dos puntos k , los números que están en el primer renglón son la energía de Fermi, el parámetro \mathbf{a} , el parámetro \mathbf{c} , y el número de puntos k en que fue dividida la celda unitaria, en nuestro caso 100 X 100 X 34476 que nos da un total de 34476 puntos. Para cada presión se calculó un archivo *.energy.

```

0.49432 3.080916 3.535928 100 76 34476
0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 1 543 23 2.0
1 -5.03264998165240
2 -2.58914904882427
3 -2.58914904882196
4 -2.58800277103721
5 -0.415003093108860
6 0.277101113913657
7 0.524819386165136
8 0.524819418982597
9 0.613897493766038
10 0.963202345535896
11 0.963202386187030
12 1.09536957272696
13 1.22842176507200
14 1.43189235021691
15 1.68233022975364
16 1.68233023524721
17 1.87933869330290
18 1.87933869994871
19 1.89921994032910
20 1.95806896674435
21 1.95806897544813
22 1.96564145798229
23 1.96564147073983
0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.131578947368E-01 2 543 23 2.0
1 -5.03264994997814
2 -2.58914898945002
3 -2.58914898944771
4 -2.58800365640314
5 -0.415003093108860
6 0.277101113913657
7 0.524819386165136
8 0.524819418982597
9 0.613897493766038
10 0.963202345535896
11 0.963202386187030
12 1.09536957272696
13 1.22842176507200
14 1.43189235021691
15 1.68233022975364
16 1.68233023524721
17 1.87933869330290
18 1.87933869994871
19 1.89921994032910
20 1.95806896674435
21 1.95806897544813
22 1.96564145798229
23 1.96564147073983
.
.
.

```

Bibliografía

- [1] H. Oesterreicher, Knight Shift Data and Superconducting T_c Modeling Based on an Effective Hole Model, *Journal of Superconductivity*, **16** (2003) 507.
- [2] P.C Canfield y G. Crabtree, Magnesium Diboride: Better late than never, *Physics Today* **56** (2003) 34.
- [3] A. F. Goncharov y V. Struzhkin, Pressure dependence of the Raman spectrum, lattice parameters and superconducting critical temperature of MgB_2 : evidence for pressure-driven phonon-assisted electronic topological transition, *Physica C: Superconductivity*, **385** (2003) 117.
- [4] S. Deemyad, T. Tomita, J. Hamlin, B. R. Beckett, J. S. Schilling, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, S. Lee, S. Tajima, Dependence of the superconducting transition temperature of single and polycrystalline MgB_2 on hydrostatic pressure, *Physica C: Superconductivity* **385** (2003) 105.
- [5] S. Ruiz-Chavarría, G. Tavizon, P. de la Mora, Aluminium and carbon doped MgB_2 : band filling, band shift, and anisotropy loss, *Arxiv preprint cond-mat* 2006.
- [6] S. Agrestini, C. Metallo, M. Filippi, L. Simonelli, G. Campi, C. Sanipoli, E. Liarokapis, S. De Negri, M. Giovannini, A. Saccone, A. Latini, A. Bianconi, Substitution of Sc for Mg in MgB_2 : Effects on transition temperature and Kohn anomaly, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 134514.
- [7] U. Estevez, P. De la Mora, MgB_2 under pressure: critical temperature and electrical anisotropy loss, *Revista Mexicana de Física*, **53** (2007) 95.
- [8] S. Ruiz-Chavarría, G. Tavizon, P. De la Mora, The loss of anisotropy in MgB_2 with Sc substitution and its relation with the critical temperature, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 1403.
- [9] Jens Kortus, Current progress in the theoretical understanding of MgB_2 , *Physica C: Superconductivity* **456** (2007) 54.
- [10] Lilia Boeri, Jens Kortus, O. K. Andersen, Three-Dimensional MgB_2 Type Superconductivity in Hole-Doped Diamond, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 237002.
- [11] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New Jersey, 8th edition 2005.
- [12] Carlos Ramirez, Chumin Wang, Bosonic nature of collective Cooper Pairs, *Physics Letters A* **373** (2009) 269.

- [13] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Nurnaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, *Nature* **410** (2001) 63.
- [14] Roberto Nuñez González y Armando Reyes Serrato, Cálculos *ab initio* de la estructura electrónica del superconductor MgB_2 , *Rev. Mex. de Física* **48** (2002) 391.
- [15] J. Kortus, I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, L. Boyer, Superconductivity of Metallic Boron in MgB_2 , *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4656.
- [16] Hyoung Joon Choi, Steven G. Louie, Marvin L. Cohen, Anisotropic Eliashberg theory for superconductivity in compressed and doped MgB_2 , *Physical Review B* **79** (2009) 094518.
- [17] Hyoung Joon Choi, Steven G. Louie, Marvin L. Cohen, Anisotropic Eliashberg theory for and the two-band model for superconducting properties of MgB_2 , *Physical Review B* **73** (2006) 104520.
- [18] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders International Edition, 1976, Capítulos 12 y 13.
- [19] Pablo de la Mora, Miguel Castro, Gustavo Tavizon, Comparative study of the electronic structure of alkaline-earth borides (MeB₂; Me=Mg, Al, Zr, Nb, and Ta) and their normal-state conductivity, *Journal of Solid State Chemistry* **169** (2002) 168.
- [20] Pablo de la Mora, Miguel Castro, Gustavo Tavizon, Anisotropic normal-state properties of the MgB_2 superconductor, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 965.