

Cálculos *ab initio* de la estructura electrónica del superconductor MgB_2

Roberto Núñez Gonzalez

Programa de Posgrado en Física de Materiales
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada
Apdo. Post. 2681, 22800 Ensenada, B.C., México
e-mail: ronunez@ccmc.unam.mx

Armando Reyes Serrato

Centro de Ciencias de la Materia Condensada
Universidad Nacional Autónoma de México
Apdo. Post. 2681, 22800 Ensenada, B.C., México
e-mail: armando@ccmc.unam.mx

Recibido el 21 de julio de 2001; aceptado el 28 de mayo de 2002

Se realizaron cálculos *ab initio* del compuesto superconductor MgB_2 utilizando el paquete computacional WIEN97, el cual utiliza el método FLAPW (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves*) para el cálculo de las propiedades electrónicas. Se presentan cálculos de energía total, bandas de energía, densidad de estados y densidad de carga electrónica, utilizando parámetros de red experimentales. En este trabajo se hace un particular énfasis en el análisis de la distribución de carga. A partir de los cálculos de energía total se determinan los parámetros de red en el equilibrio, los cuales difieren en menos del 1 % de los valores experimentales; de los cálculos de densidad de carga se observa una transferencia de carga hacia el plano de los átomos de boro y el carácter covalente del enlace B-B, además de observarse la existencia de enlaces tipo metálico y parcialmente iónico.

Descriptores: Estructura electrónica, cálculo ab-initio, FLAPW, MgB_2

We present *ab-initio* calculations of the electronic properties of superconductor MgB_2 using a WIEN97 computational code, which use a FLAPW (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves*) method to calculate electronic properties. Total energy, band structure, density of states and charge density are calculated employing experimental lattice parameters. This work has special interest in the analysis of charge density. From total energy calculations we obtain the lattice parameters in equilibrium, and they agreed to 1 % with the experimental ones; from charge density calculations we observe charge transference to boron atoms planes and the covalent character of the bond B-B, besides we observe the presence of type metallic and partially ionic bonds.

Keywords: Electronic structure, ab-initio calculation, FLAPW, MgB_2

PACS: M 71; M 71.15.Ap; 71.20.-b

1. Introducción

En los últimos meses ha surgido un gran interés por parte de la comunidad científica mundial en el compuesto diboruro de magnesio (MgB_2), ya que se descubrió que es superconductor a 39 K [1]. Lo novedoso del descubrimiento se debe a que MgB_2 es un compuesto metálico conocido desde principios de 1950, con una estructura cristalina relativamente sencilla y una temperatura de transición que es 16 K más alta que la de cualquier otro compuesto metálico simple, además de que los primeros indicios llevan a suponer que el estado superconductor se debe al mecanismo BCS [2], en el cual el estado superconductor se debe a la interacción entre electrones y vibraciones de la red cristalina (fonones). A pesar de que su temperatura crítica es aproximadamente tres veces menor a la de los superconductores de alta temperatura a base de cobre y mercurio (HTSC), su estudio tiene gran importancia. Una razón importante es el costo, ya que los alambres de HTSC contienen hasta 70 % de plata y por lo tanto son muy caros. A diferencia de los cupratos, MgB_2 tiene una baja anisotropía, longitud de coherencia mucho mayor y transparencia de las fronteras granulares al flujo de corriente, lo que lo hace un buen candidato para aplicaciones.

Debido a este interés, se han publicado a la fecha una gran cantidad de artículos sobre estudios del compuesto [3], en algunos de los cuales realizan una caracterización experimental de las diferentes propiedades del compuesto y otros tratan sobre estudios *ab initio* del mismo. J.M. An *et al.* [4] hicieron el cálculo de bandas utilizando el paquete computacional WIEN97 (método FLAPW); Kortus *et al.* [5] cálculo de bandas y DOS utilizando el mismo código; Belashchenko *et al.* [6] hicieron cálculo de bandas y densidad de carga bidimensional utilizando el método FLMTO dentro de la aproximación ASA; P.P. Singh [7] utilizó FLMTO para el cálculo de bandas, DOS y densidad de carga alrededor de la energía de Fermi. Entre los estudios experimentales se encuentran los realizados por Uchiyama *et al.* [8], los cuales hacen un estudio utilizando la técnica ARPES para determinar la estructura de bandas; Nishibori *et al.* [9] utilizan la técnica MEM/Rietveld con radiación de sincrotrón para determinar la densidad de carga; K.P. Meletov *et al.* [10] realizan un estudio de MgB_2 a altas presiones utilizando espectroscopía Raman. Algunas de las conclusiones que se han obtenido del análisis de la estructura electrónica de MgB_2 son la coexistencia de enlaces tipo iónico, metálico y covalente; la trans-

ferencia de electrones de los orbitales de Mg a los orbitales de boro; el predominio de los orbitales p de boro al nivel de la energía de Fermi; el carácter 2D de las bandas σ y 3D de las bandas π .

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos al efectuar cálculos *ab initio* de MgB_2 utilizando el método FLAPW y los parámetros de red experimentales. Primero se presenta una descripción del método y los parámetros utilizados en el código computacional, los cuales son iguales a los utilizados por Kortus *et al.* [5]. Después se describe la estructura cristalina de MgB_2 . Posteriormente se presentan los resultados obtenidos en los cálculos de energía total, estructura de bandas de energía, densidad de estados (DOS) y, por último, los resultados de densidad de carga electrónica. En cada punto se hace una descripción de los resultados y, cuando es posible, su conexión con el tipo de enlace químico presente. Los resultados de bandas y DOS son similares a los obtenidos por Kortus *et al.* [5], como era de esperarse. Y a diferencia de los trabajos presentados hasta ahora, aquí se presenta una descripción de la densidad de carga volumétrica y se hace un análisis para determinar el tipo de enlaces químicos presentes.

2. Detalles computacionales

Para el estudio y análisis de MgB_2 se utilizó el paquete computacional WIEN97 [11], el cual utiliza el método FLAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) para los cálculos de estructura electrónica. Para el cálculo del potencial de correlación e intercambio se utilizó la aproximación GGA (*Generalized Gradient Approximation*) PW91 [12] dentro de la teoría de funcional de la densidad (DFT) [13,14].

En el método FLAPW el espacio se divide en una región intersticial y en esferas (*muffin-tin spheres*) centradas en cada sitio atómico. En el sitio intersiticial la función de onda se aproxima por una combinación lineal de ondas planas, mientras que dentro de las esferas se utiliza una combinación lineal de funciones radiales y armónicos esféricos.

En los cálculos llevados a cabo se utilizaron los siguientes parámetros: $r_{MT} Mg = 1,8a_B$, $r_{MT} B = 1,5a_B$, $r_{MT} \cdot k_{max} = 8,0$, $l_{max} = 10$ y $G_{max} = 20$, utilizándose 1000 puntos k dentro de la zona de Brillouin, 70 puntos k en la zona irreducible de Brillouin y una energía de $-6,0$ Ryd que separa los estados de valencia de los estados del *core*. Los parámetros de red utilizados para el cálculo de densidad de estados, bandas de energía y densidad de carga electrónica son los valores experimentales $a = 3,084 \text{ \AA}$ y $c = 3,522 \text{ \AA}$ [15]. Los cálculos se hicieron en una computadora personal Pentium III con linux Mandrake 7.1.

3. Estructura cristalina

El diboruro de magnesio MgB_2 tiene una estructura hexagonal tipo AlB_2 , grupo espacial $P6/mmm$ (191), con parámetros de red experimentales $a = 3,084 \text{ \AA}$ y $c = 3,522 \text{ \AA}$, con la razón $c/a = 1,142$, siendo el volumen de la celda

primitiva $V = 195,7699 \text{ \AA}^3$. Las posiciones de los átomos dentro de la celda primitiva son: Mg en (0,0,0) y B en $(1/3, 2/3, 1/2)$, $(2/3, 1/3, 1/2)$, las cuales están en unidades de los parámetros de la celda.

Los átomos de boro se ordenan en capas de tipo grafito, con capas paralelas de magnesio intercaladas entre ellas (ver Fig.1). Cada átomo de magnesio tiene doce átomos de boro como primeros vecinos, seis en el plano superior y seis en el plano inferior. En el plano de los átomos de boro cada uno de ellos está rodeado por un triángulo equilátero de átomos. Para formar la celda unitaria se necesitan dos capas de magnesio y una de boro, perpendiculares al eje de c . Similar al grafito, MgB_2 exhibe una fuerte anisotropía en la longitud de los enlaces B-B: la distancia entre los planos de boro es mucho más grande que la distancia entre los átomos de boro del plano.

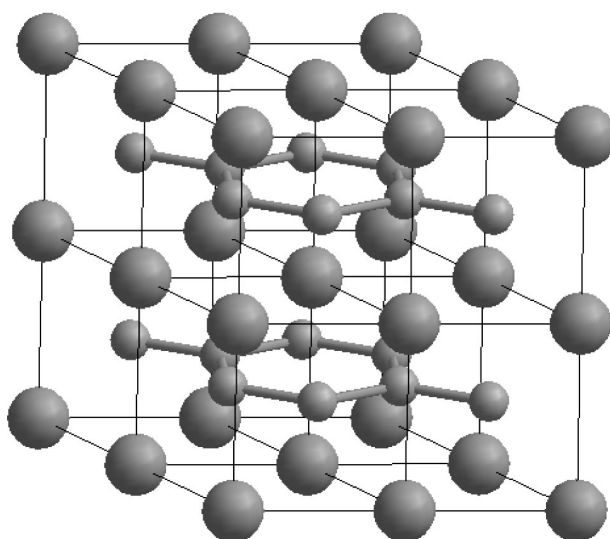


FIGURA 1. Celda primitiva de MgB_2 . Las esferas grandes indican las posiciones de los átomos de Mg y las esferas chicas la de los átomos de B.

4. Cálculos de energía total

Para obtener las características de la estructura en equilibrio (parámetros de red) se hace el cálculo de la energía total como una función del volumen de la celda primitiva y se determina, mediante un ajuste, el volumen para el cual la energía total de la celda es mínima.

La energía total se calculó para once valores distintos del volumen de la celda (ver Fig.2), cuyos valores son resultado de una variación de -5% hasta un 5% de los parámetros de red con respecto a los valores experimentales. La deformación es isotrópica, variando los parámetros a y c con la razón c/a constante, y manteniendo las posiciones relativas de los átomos en la celda. Formalmente el proceso de la optimización de la estructura cristalina es biparamétrica (variando a y c en forma independiente), obteniéndose la energía total como una superficie; pero con base en lo que se ha mostrado en otros trabajos [16,17], es suficiente calcular la energía total

manteniendo fija la razón c/a , con lo cual el volumen de la celda está en función de uno solo de los parámetros.

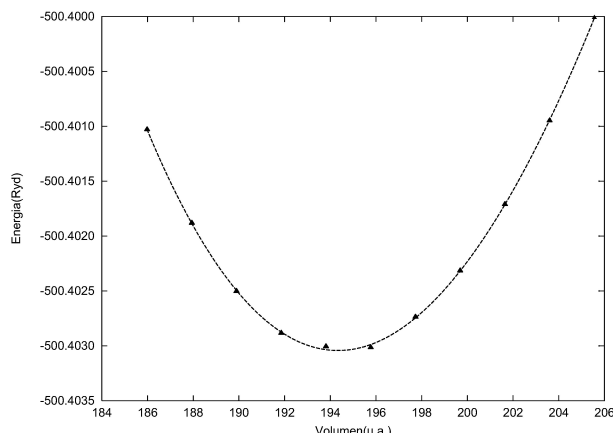


FIGURA 2. Curva de energía a total contra volumen para MgB_2 . La línea continua es el ajuste por la ecuación de estado de Murnaghan.

Se hizo un ajuste a los datos obtenidos de energía contra volumen mediante la ecuación de estado de Murnaghan [18] y EOS2 [19], y se obtuvo la energía total mínima, los parámetros de red de la estructura en el equilibrio, el módulo de volumen B y la derivada del módulo de volumen B' . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla I.

TABLA I. Parámetros estructurales obtenidos en el presente trabajo, comparados con los valores experimentales y los obtenidos por A.Reyes *et al* (utilizando HF-LCAO y la ecuación de estado de Murnaghan para el ajuste)

	Murnaghan	EOS2	A.Reyes <i>et al</i> ²²	Exp. ⁷	Exp. ¹
$a(\text{Å})$	3,077	3,077	3,118	3,084	3,086
$c(\text{Å})$	3,513	3,513	3,561	3,522	3,524
$B(\text{GPa})$	152,0539	152,2175	143,3797		
B'	4,4696	4,4326	3,6001		
$V(u\text{Å}^3)$	194,3344	194,3359	202,2793	195,7699	196,1352

Los valores para los parámetros de red a y c obtenidos en este trabajo difieren en $-0,23\%$ y $-0,26\%$ de los valores de a y c experimentales, respectivamente, con lo cual se infiere la validez del método y de los parámetros utilizados en el mismo. En los cálculos de bandas, DOS y densidad de carga se hace uso de los parámetros de red experimentales.

5. Cálculo de bandas de energía y densidad de estados

Para el cálculo de la estructura de bandas de energía se utilizaron 1000 puntos k en la zona de Brillouin y 70 puntos k en la zona irreducible de Brillouin. La estructura de bandas calculada se muestra en la Fig. 3, en las direcciones de máxima simetría de la primera zona de Brillouin. Se observa que se trata de un material conductor por la presencia de bandas semillenas al nivel de Fermi. Las bandas de conducción que se encuentran justo arriba de la energía de Fermi están formadas

principalmente por orbitales p de B y en mucho menor medida por orbitales d , p y s de Mg; la banda semillena que cruza el punto Γ justo arriba de la energía de Fermi corresponde principalmente a orbitales p de B, mientras que la siguiente banda que cruza Γ está formada por los orbitales $p_{x,y}$ de B; la región más baja de las bandas de valencia está formada principalmente por orbitales s de B, mientras que la región más alta por orbitales p de B.

La contribución principal a las bandas en el nivel de Fermi se debe a orbitales p de boro. Estos orbitales forman dos sistemas de bandas: dos bandas que se derivan de los orbitales p_z (orbitales π) de boro, las cuales cruzan el punto K arriba de la energía de Fermi y cuatro bandas que se derivan de los orbitales $p_{x,y}$ (orbitales σ) de boro (Kortus *et al.* [5]). La banda σ es doblemente degenerada a lo largo de $\Gamma - A$, está parcialmente llena y muestra poca dispersión, indicando un carácter 2D, mientras que la banda π es 3D con un carácter metálico y deslocalizado (Belashchenko *et al.* [6]). Recientemente, Uchiyama *et al.* [8] realizaron un estudio con la técnica ARPES de cristales de MgB_2 , con la cual identificaron experimentalmente las bandas σ ($2p_{x,y}$ boro) y π ($2p_z$ boro) en las direcciones $\Gamma - M$ y $\Gamma - K$. Los resultados que obtienen concuerdan bastante bien con nuestra estructura de bandas, identificándose las bandas σ y π en la región de su análisis.

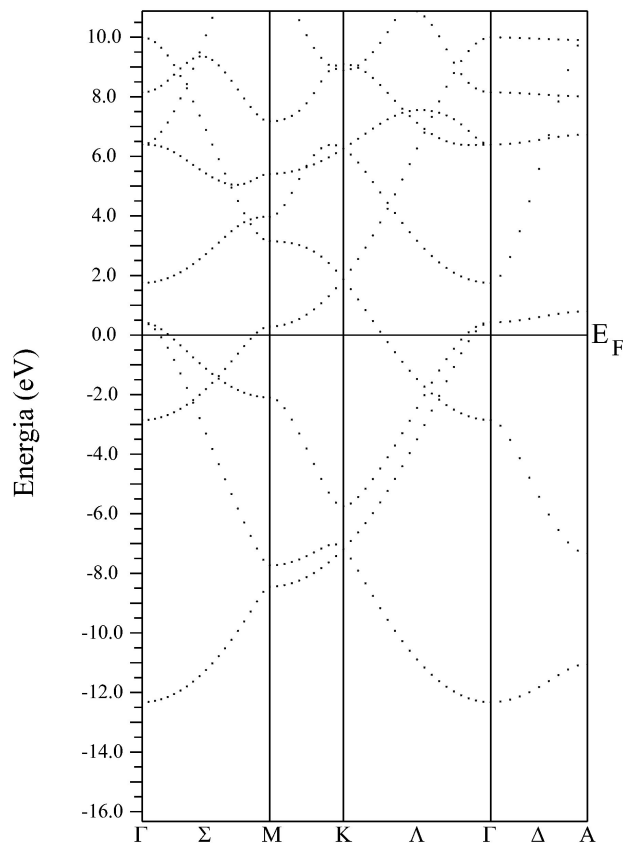


FIGURA 3. Estructura de bandas para MgB_2 calculadas a lo largo de las direcciones de máxima simetría a dentro de la primera zona de Brillouin. El nivel cero de la energía a corresponden a la energía de Fermi.

Se hizo el cálculo de la densidad de estados (DOS) total de MgB_2 , así como las contribuciones parciales totales de B y Mg . Los resultados muestran que la contribución a la DOS total proviene en mayor medida por los sitios intersticiales, siguiendo los átomos de B y por último los átomos de Mg (ver Fig.4). La pequeña contribución de los átomos de Mg a DOS total se debe parcialmente al reducido tamaño de las esferas atómicas utilizadas sobre los sitios de Mg [5].

Analizando las densidades proyectadas se observa que las bandas de valencia están formadas principalmente por orbitales s y p de B , y en mucho menor medida por orbitales s y p de Mg . Por arriba de la energía de Fermi, la mayor contribución a DOS total proviene del orbital p_z de B y en mucho menor medida de los orbitales s , $p_{x,y}$ y d de Mg (ver Fig. 5 y 6). Un parámetro de gran importancia en el estudio de las características superconductoras de los materiales es la densidad de estados en el nivel de Fermi $N(E_F)$ [20].

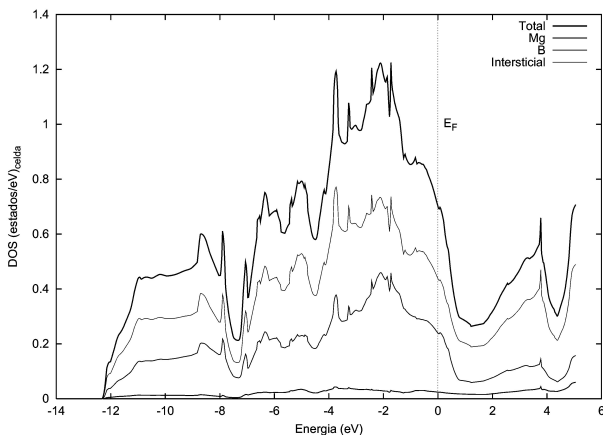


FIGURA 4. Densidad de estados total y parcial para MgB_2 . Las unidades son $(estados/eV)_{celda}$.

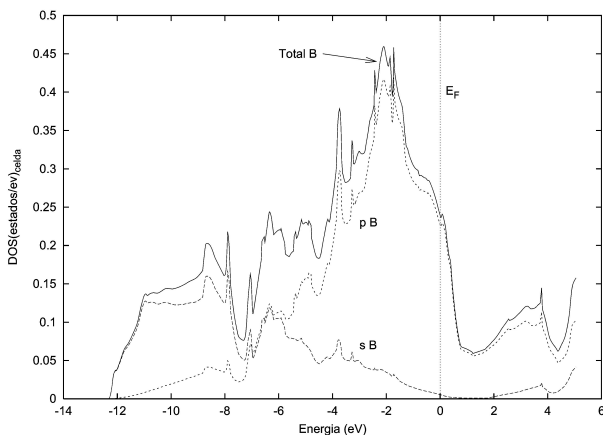


FIGURA 5. Densidad de estados total y proyectadas para el átomo de B.

De nuestros cálculos tenemos que $N(E_F)_B = 0,24$, $N(E_F)_{Mg} = 0,024$ en unidades de $(Estados/eV)_{Atomo}$, y $N(E_F)_{Total} = 0,70$ en unidades de $(Estados/eV)_{Celda}$. Como se observa, al nivel de la energía de Fermi, los orbitales de los átomos de boro tienen mayor relevancia.

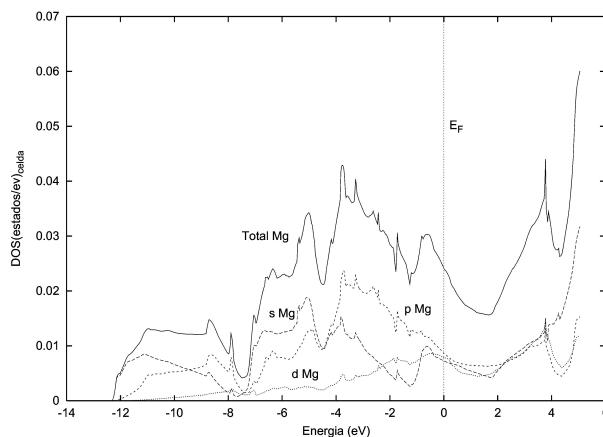


FIGURA 6. Densidad de estados total y proyectadas para el átomo de Mg.

6. Densidad de carga electrónica

Para determinar la transferencia y distribución de carga se hizo el cálculo de la densidad de carga electrónica así como la diferencia en la densidad de carga de los electrones de valencia (esto es, la diferencia de la densidad de carga del cristal menos las densidades atómicas superpuestas). Las unidades de densidad de carga utilizadas son $e/\text{Å}^3$.

De los cálculos de diferencia de carga se observa lo siguiente. Las regiones que tienen una ganancia de carga son el punto medio de los enlaces B-B y las regiones que rodean a los átomos de boro y de magnesio, mientras que las regiones que pierden la mayor cantidad de carga son las que se encuentran arriba de los átomos de boro y las que se encuentran entre los enlaces de Mg en la dirección de c . Sobre el plano (110) se observa una transferencia de carga desde los alrededores de los sitios de Mg hacia los sitios de B, especialmente hacia el punto medio de los enlaces B-B (ver Fig.7); sobre el plano de átomos de B se observa que la transferencia de carga es del centro de cada anillo hexagonal de B hacia el propio anillo (ver Fig.8); y por último, sobre los planos de Mg, se observa una pérdida de carga entre los átomos de Mg, indicando una posible ionización y un aumento en regiones muy cercanas a los átomos de Mg (ver Fig.9) debido a la redistribución de sus orbitales internos. En la Fig.10 se muestran los cálculos de la diferencia en la densidad de carga a lo largo de los enlaces B-B (1.7806 Å), Mg-Mg (3.084 Å) y Mg-B (2.5043 Å). El enlace B-B exhibe una distribución simétrica con respecto al punto medio del enlace y presenta una acumulación de carga en el centro del enlace, lo cual indica que el enlace es de tipo covalente. Sobre el enlace Mg-Mg se observa también una distribución simétrica de la diferencia de carga, existe una pérdida uniforme de carga entre los átomos y se observan dos acumulaciones (ganancia de carga) cerca de los sitios de Mg, con lo cual se infiere que el enlace presente tiene un carácter metálico. Por último, sobre el enlace Mg-B se observa que existe un desplazamiento de carga hacia los sitios de B, presentándose una acumulación de carga cerca de los sitios de B, una diferencia negativa sobre las re-

giones centrales del enlace y una acumulación de carga muy cerca de los sitios de Mg, que se puede deber a un desplazamiento de los niveles de valencia más internos de Mg; lo anterior indica que el enlace Mg-B es parcialmente iónico, ya que existe una transferencia de carga de Mg hacia B, pero la carga no se localiza completamente en los sitios de B.

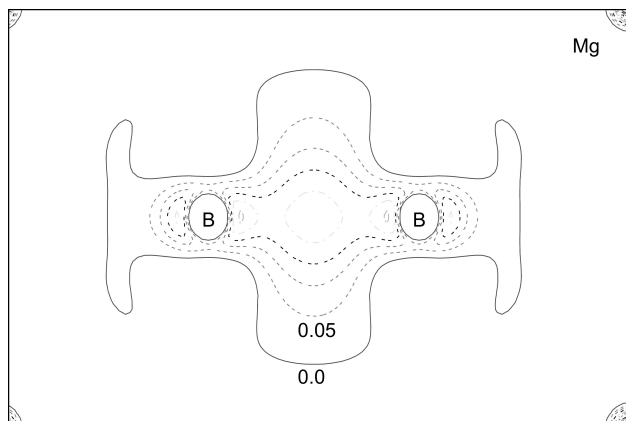


FIGURA 7. Diferencia en la densidad electrónica para los electrones de valencia en el plano (110). Se muestran isocontornos positivos a intervalos de $0,05e/\text{\AA}^3$.

De los cálculos de la densidad de carga en el volumen de la celda convencional de MgB_2 se observa que la densidad de carga se acumula principalmente sobre los sitios atómicos, así como en los enlaces B-B, aunque una parte importante se localiza en los sitios intersticiales. La densidad resultante muestra claramente el carácter covalente de los enlaces B-B (ver Fig.11). Las características de la densidad de carga volumétrica muestran gran similitud con el trabajo experimental de Nishibori *et al.* [9], los cuales utilizan el análisis MEM/Rietveld de datos obtenidos mediante radiación de sincrotrón.

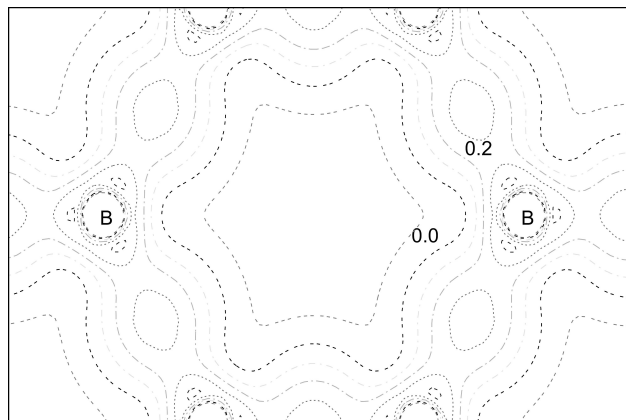


FIGURA 8. Diferencia en la densidad electrónica para los electrones de valencia en el plano (002).

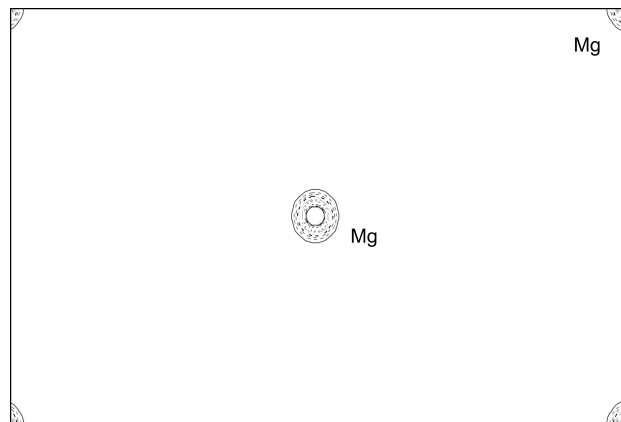


FIGURA 9. Diferencia en la densidad electrónica para los electrones de valencia en el plano (001).

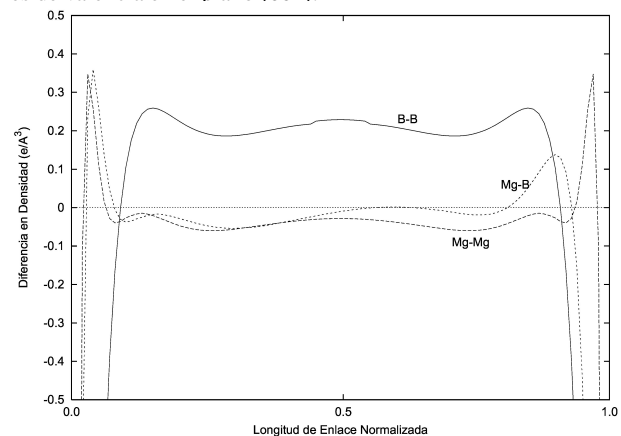


FIGURA 10. Diferencia en la Densidad Electrónica a lo largo de los enlaces B-B, Mg-Mg y Mg-B. La longitud de los enlaces se muestra normalizada.

Los resultados descritos anteriormente indican la coexistencia de tres tipos de enlaces: i) enlaces tipo covalente sobre el plano de boro, ii) enlace tipo metálico entre los átomos de Mg, y iii) enlace tipo iónico entre Mg y B. Los átomos de magnesio contribuyen a la formación de estos enlaces, ya que la carga perdida por los mismos se distribuye sobre los enlaces B-B y sobre los sitios intersticiales. Los enlaces

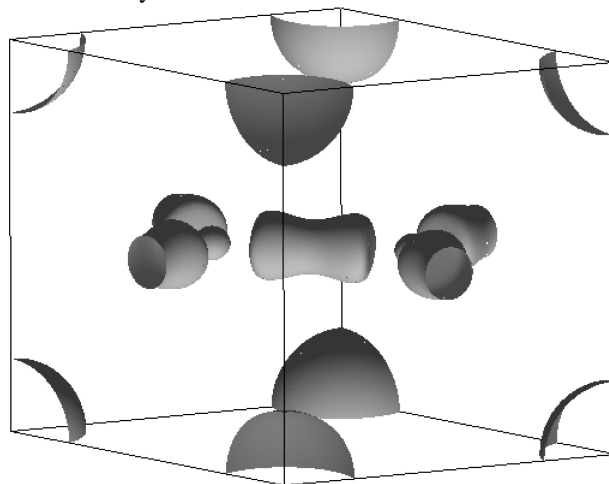


FIGURA 11. Isosuperficie de densidad de carga, en una celda convencional de MgB_2 , para una densidad de $0.75 e/\text{\AA}^3$.

covalentes se describen por una hibridización sp^2 ($2s - 2p_x - 2p_y$) de orbitales atómicos (estados σ) de boro, los cuales son característicos en grafito [21].

7. Conclusiones

Se hizo el cálculo de las propiedades estructurales y electrónicas de diboruro de magnesio MgB_2 . Los parámetros de red calculados se aproximan muy bien a los parámetros experimentales. El módulo de volumen experimental no ha sido reportado a la fecha, por lo que no es posible hacer una comparación. La estructura de bandas de energía y DOS se compara favorablemente con la obtenida en otros trabajos, tanto teóricos [22,23] como experimentales [8]. Analizando la estructura de bandas y DOS, se observa que las bandas de energía que se encuentran en la energía de Fermi corresponden principalmente a los orbitales p de B. Por último, las

densidades electrónicas calculadas son muy similares a las reportadas en otros trabajos [6,9,24] y de éstas se observa que existe una transferencia de carga hacia el plano de los átomos de B, así como la presencia de enlaces de tipo covalente, metálico y parcialmente iónico en este compuesto. La existencia de estos enlaces es debida en parte a la ionización de los átomos de Mg, los cuales ceden carga hacia los enlaces B-B y los sitios intersticiales. El enlace covalente entre los átomos de B es semejante al enlace covalente que se presenta entre los átomos de carbono intraplanares en grafito.

Agradecimientos

R.N.G agradece el apoyo económico de CoNaCyT a través de su programa de becas para posgrado. Ambos autores agradecen el apoyo financiero del proyecto IN115401 (DGAPA-UNAM).

-
1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani y J. Akimitsu, *Nature* **410** (2001) 63.
 2. J. Baarden, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
 3. C. Buzea y T. Yamashita, preprint cond-mat/0108265 (2001).
 4. J.M. An y W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4366.
 5. J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov y L.L. Boyer, cond-mat/0101446.
 6. K.D. Belashchenko, M. van Schilfgaarde y V.P. Antropov, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 092503.
 7. Prabhakar P. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 087004.
 8. H. Uchiyama, K.M. Shen, S. Lee, A. Damascelli, D.H. Lu, D.L. Feng, Z.X. Shen y S. Tajima, preprint cond-mat/0111152 (2001).
 9. E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Tanaka, T. Muranaka y J. Akimitsu, preprint cond-mat/0105555 (2001).
 10. K.P. Meletov, J. Arvanitidis, M.P. Kulakovb, N.N. Kolesnikov y G.A. Kourouklis, preprint cond-mat/0110511 (2001).
 11. P. Blaha, K. Schwarz y J. Luitz, *Computer Code Wien97* (Vienna University of Technology, Vienna, 1997). Actualización del código original publicado por P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin y S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59** (1990) 399.
 12. J.P. Perdew y Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
 13. P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
 14. W. Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
 15. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd edn., (Krieger, Malabar, 1986).
 16. A.Y. Liu y R.M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 10362.
 17. A. Reyes-Serrato, D.H. Galván e I.L. Garzón, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 6293.
 18. F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30** (1944) 244.
 19. D.M. Teter, *et al*, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 8064.
 20. W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167** (1968) 331.
 21. Yu Chen Wang, Kurt Scheerschmidt y Ulrich Gosele, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 12864.
 22. A. Reyes-Serrato, y D.H. Galván, preprint cond-mat/0103477 (2001).
 23. K. Kobayashi y K. Yamamoto, preprint cond-mat/0105231 (2001).
 24. I. Loa y K. Syassen, *Solid State Comm.* **118** (2001) 279.