

CÁLCULO DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL Nb₃Sn

M.A. Puerto ⁽¹⁾, W. O. Sosa ⁽¹⁾, J. C. Otálora ⁽¹⁾, R. González ⁽²⁾ y J.A. Rodríguez ⁽³⁾

(1) Escuela de Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, COLOMBIA.

(2) Departamento de Física, Universidad del Norte, COLOMBIA.

(3) Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, COLOMBIA.

E-mail (M.A. Puerto): alexandrapuerto@gmail.com

RESUMEN

Se han realizado cálculos de primeros principios para determinar las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto Nb₃Sn, en su fase de cristalización Pm-3n. En el cálculo teórico se empleó el método Ondas Planas Aumentadas Linealizadas de Potencial Completo (FP-LAPW - Linearized Augmented Plane Wave) dentro del formalismo de la Teoría del Funcional Densidad (DFT - Density Functional Theory) implementado en el código WIEN2k. Los efectos de correlación e intercambio fueron tratados por medio de la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA - Generalized Gradient Approximation) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). La energía total del Nb₃Sn se calculó como una función del volumen para la fase mencionada. Los datos encontrados se ajustaron a la ecuación de estado de Murnaghan, obteniendo así los parámetros estructurales más relevantes como: la constante de red ($a=10,05$ bohr), la energía de cohesión ($E_0= -4,17$ Ry), y el módulo de volumen ($B_0= 636$ GPa). Además, se realizó un estudio detallado de las propiedades electrónicas, por medio del cálculo de la densidad de estados y la estructura de bandas de energía.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Nb₃Sn, estructura de bandas, DOS, DFT.

1. INTRODUCCIÓN

El Nb₃Sn es un compuesto intermetálico que es de gran interés en la comunidad científica, debido a que exhibe propiedades superconductoras a una temperatura crítica considerable $T_c= 17,3$ K [1] y puede generar campos magnéticos altos de varias decenas de teslas. El estudio del Nb₃Sn en la época de los 60, abrió nuevos horizontes en el desarrollo de la superconductividad en el mundo. Se ha desarrollado con el paso del tiempo una técnica de multifilamentos superconductores en base a este compuesto. En la actualidad, la inmensa mayoría de las aplicaciones comerciales se basan en esta aleación intermetálica, debido a que puede generar campos magnéticos muy potentes, que son usados en resonancia magnética nuclear NMR y en la creación de aceleradores [2].

Por lo anterior, se pretende caracterizar teóricamente el Nb₃Sn en cuanto a sus propiedades estructurales y electrónicas, como una contribución al estudio de este tipo de materiales, que tienen hoy en día diferentes aplicaciones comerciales. Esto se hará a través del formalismo de la teoría del funcional Densidad (DFT) que es implementado en el paquete WIEN2k.

La DFT es una propuesta teórica para encontrar las propiedades del estado base de un sistema haciendo uso de la densidad electrónica del mismo. Las bases de esta teoría son los teoremas de Hohenberg-Kohn [3] y las ecuaciones de Kohn-Sham [4] a partir de las cuales se modela un sistema de electrones interactuantes como un sistema artificial de electrones no interactuantes, cuyas densidades de base coinciden y que se encuentran bajo la acción de un potencial efectivo, en donde se tiene en cuenta implícitamente los efectos de intercambio y correlación. La estrategia de la DFT es describir las propiedades de un sistema mediante funcionales de la densidad. Existen diferentes aproximaciones para describir el funcional de intercambio y correlación entre los que se encuentran la Aproximación de la Densidad Local (LDA) en donde la idea central para definir el funcional es la hipótesis de un gas uniforme de electrones; y la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), una aproximación más sofisticada que incorpora el gradiente de esta densidad. Además se tiene como base para las ecuaciones de onda orbitales el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas de potencial completo (FP-LAPW) el cual consiste en una división de la celda unitaria en una región correspondiente a las esferas atómicas no traslapadas en donde se usan los armónicos esféricos, y otra región correspondiente a la parte intersticial en donde se usan ondas planas.

A partir de la DFT es posible encontrar la energía total del sistema que luego se ajusta a la ecuación de estado de Murnaghan [5] que viene dada por la expresión:

$$E(V) = E(V_0) + \left(\frac{B_0 V_0}{B'_0} \right) + \left[\frac{V_0/V^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \left(\frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \right) \quad (1)$$

Donde V es el volumen de la celda primitiva, V_0 es el volumen en equilibrio, B_0 es el módulo de volumen y B'_0 es la derivada del módulo de volumen respecto a la presión calculada en V_0 .

2. DETALLES DEL CÁLCULO

El compuesto Nb_3Sn presenta una estructura cristalina cúbica del tipo $Pm-3n$ (ver Figura. 1), con un parámetro de red obtenido experimentalmente de 10,01 u.a., y cuyas posiciones atómicas se muestran en la tabla 1.

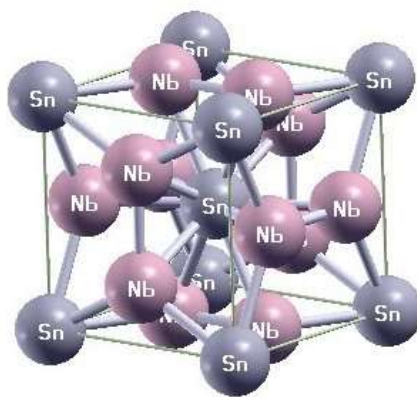


Figura 1. Representación de la estructura $Pm-3n$ del compuesto Nb_3Sn .

Tabla 1. Posiciones atómicas para el niobio y el estaño en el compuesto del Nb₃Sn.

| Átomo | X | Y | Z |
|-------|---|---|---|
| Nb | ½ | 0 | ¾ |
| | ½ | 0 | ¼ |
| | ¾ | ½ | 0 |
| | ¼ | ½ | 0 |
| | 0 | ¾ | ½ |
| | 0 | ¼ | ½ |
| Sn | ½ | ½ | ½ |
| | 0 | 0 | 0 |

En el cálculo se implementó con el programa WIEN2k [6], en donde se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con la parametrización Pedew-Burke-Ernzerhof (PBE) [7], para tratar los efectos de correlación e intercambio. Se tomó un valor de energía para separar los estados del core y valencia de -6.0 Ry. Los radios de Muffin-tin para el niobio y el estaño, fueron de 2,2 u.a. y 2,3 u.a, respectivamente. Como criterio de convergencia para la energía se usó un valor de 0,0001 Ry. Se utilizó un $G_{\max}=12 \text{ Ry}^{1/2}$, $G_{\min}=6,36 \text{ Ry}^{1/2}$ y $L_{\max}=10$. Se tuvo en cuenta una red de 5000 vectores k en la primera zona de Brillouin. Los valores de energía se ajustaron mediante la ecuación de estado de Murnaghan [5]. Adicionalmente, se realizó un cálculo de estructura de bandas de energía y la densidad de estados en el volumen de equilibrio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El ajuste de la energía en función del volumen a partir de la ecuación de estado de Murnaghan, permitió calcular los valores para los parámetros estructurales del Nb₃Sn que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros estructurales correspondientes al ajuste de la ecuación de estado de Murnaghan.

| Parámetros calculados | | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Constante de red [a.u.] | Volumen atómico [a.u. ³] | Módulo de Volumen [GPa] | Energía de Cohesión [Ry] |
| 10,04 | 1013,55 | 636,00 | -4,17 |
| Datos Experimentales, ref [8] | | | |
| 10,01 | - | - | - |

El valor de la constante de red fue comparado con un valor experimental reportado en [8], difiriendo en un 0,3%. La Figura 2, muestra el ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan, para la energía en función del volumen.

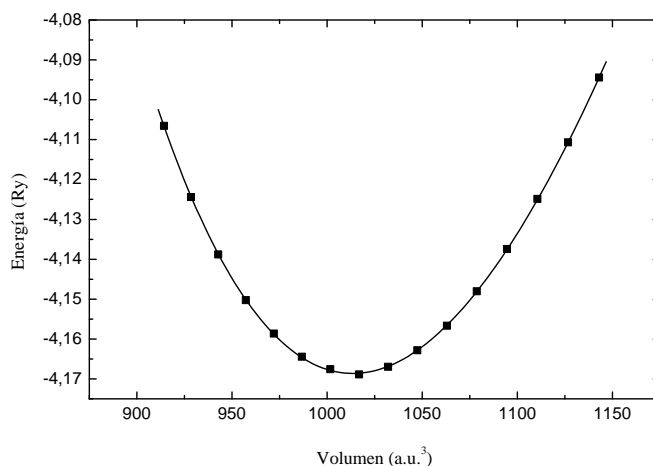


Figura 2. Energía total en función del volumen de la celda para el Nb₃Sn.

Con el objeto de estudiar las propiedades electrónicas de este compuesto, se calcularon las bandas de energía y la densidad de estados (DOS) considerando las dos orientaciones del spin (up y down).

La figura 3 muestra la estructura de las bandas de energía para el Nb₃Sn, las cuales se calcularon para la constante de equilibrio $a_0=10,04$ a.u., a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin, donde el cero de energía se ha colocado en el nivel de Fermi E_F , el cual también fue calculado dando un valor de 0,83 Ry.

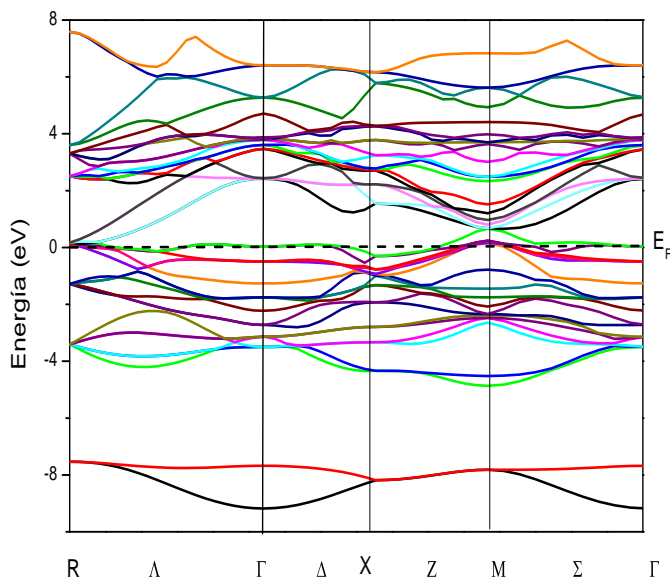


Figura 3. Diagrama de estructura de bandas de energía para el Nb₃Sn.

En la figura 3, se pueden identificar principalmente tres regiones de energía: de -9 eV a -5eV, en donde las principales contribuciones a estas bandas son las asociadas a los estados *s* del estaño; de -4eV a 0eV la región superior de la banda de valencia en donde las bandas correspondientes se deben a los orbitales *3d* del niobio y *p* del estaño; y por último, la región de la banda de conducción,

ubicada sobre el nivel de Fermi, la cual se debe principalmente a contribuciones de los electrones $3d$ del Niobio. También, se evidencia el carácter conductor del Nb_3Sn debido a la concentración de un gran número de estados alrededor del nivel de Fermi (no existe gap de energía).

Esto se observa mejor en la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi en las figuras 4 y 5, donde se muestra también la contribución a la densidad de estados, del Estaño y el Niobio respectivamente, así como las contribuciones parciales de cada uno de los orbitales de los mismos. La figura 6 muestra la diferencia entre la densidad de estados total up y down para el compuesto Nb_3Sn . Comparando estos resultados, se evidencia que la mayor contribución al carácter metálico del Nb_3Sn esta principalmente determinada por los estados d del Niobio puesto que la densidad de estados total está constituida en una alto porcentaje por los estados de este.

Por otro lado, también se determinó que la presencia del Nb en el compuesto sugiere un momento magnético para la estructura de $1,001 \mu_B$.

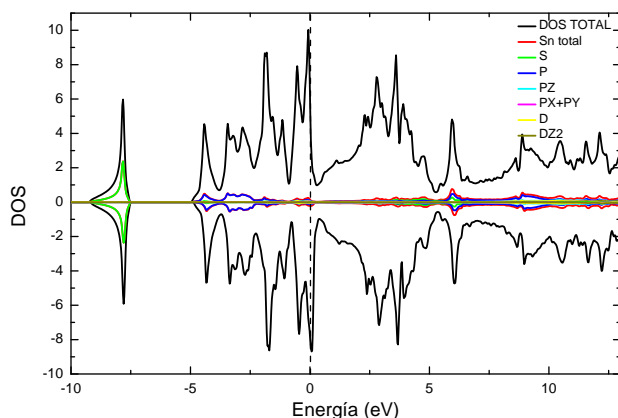


Figura 4. Densidad de estados parciales para el Sn.

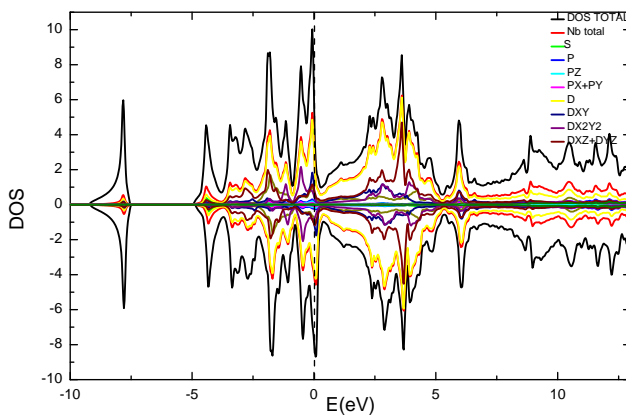


Figura 5. Densidad de estados parciales para el Nb.

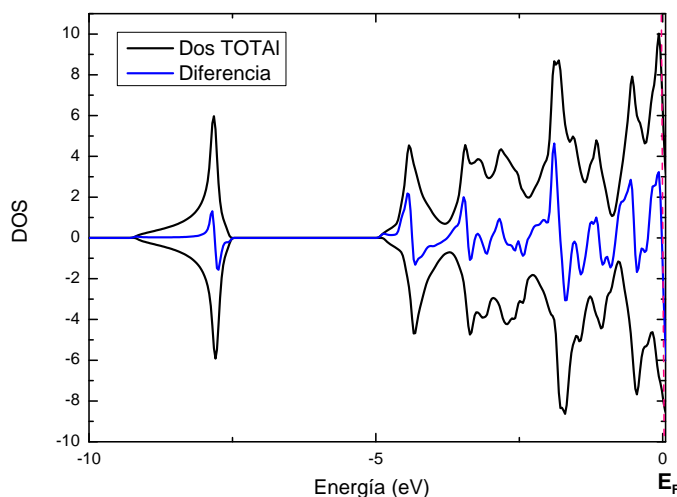


Figura 6. Diferencia en la densidad de estados totales para el Nb₃Sn.

4. CONCLUSIONES

A través de la DFT y el método FP-LAPW se calcularon las propiedades estructurales del Nb₃Sn en su fase de cristalización *Pm-3n*, obteniéndose un parámetro de red óptimo con un valor muy cercano al experimental, y con el cual se determinó la densidad de estados y la estructura de bandas de energía. Estas permiten evidenciar el carácter conductor de este compuesto, lo cual se debe en gran medida a la presencia del Niobio. También se demostró el carácter estable de esta estructura, debido a que se obtuvo un valor para la energía de cohesión negativo $E_0 = -4,17$ Ry.

También, se encontró evidencia del comportamiento magnético de este compuesto obteniendo un valor para el momento magnético de $1,001 \mu_B$

REFERENCIAS

1. Y. Kubo, K. Egawa, T. Nagai, T. Sone, B. Ikeda, M. Hasegawa and M. Kosuge, "Superconducting properties of internal-tin route Nb₃Sn wires with radially arranged filaments Development that realizes high J_c and low hysteresis loss"; *Cryogenics*, Vol. 46 (2006), p. 256-261. (*paper*)
2. G.K. Green, "Superconducting ring Accelerators", Brookhaven National Laboratoryt Upton t N'Y' t U.S.A.
3. P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, Vol 136 (1964), p.B864- B871. (*paper*).
4. W. Kohn;L. Sham," Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, Vol 140 (1965), p. A1133–A1138. (*paper*).
5. F. D. Murnaghan. *Proc. Nat. Acad. Sci*, Vol 30(1994), p.244.
6. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An AugmentedPlane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties(Karlheinz Schwarz, Techn. Universit' at Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
7. J. P. Perdew, K Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple". *Phys. Rev. Letters*, Vol 77 (1996), p. 3865-3868. (*paper*).

8. T. Nasu, Y.S.Cho, R.A. Naslund, P.L. Jones and A.L. Greer, "A positron annihilation study of the evolution of amorphization in Nb₃Sn by mechanical milling", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 232-234 (1998), p. 594-599. (*paper*).